

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-105307

(P2003-105307A)

(43) 公開日 平成15年4月9日(2003.4.9)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
C 0 9 J 183/04		C 0 9 J 183/04	4 J 0 3 4
C 0 8 G 18/00		C 0 8 G 18/00	C 4 J 0 4 0
18/30		18/30	Z
C 0 9 J 175/04		C 0 9 J 175/04	

審査請求 有 請求項の数13 O L (全 30 頁)

(21) 出願番号 特願2001-302962(P2001-302962)

(22) 出願日 平成13年9月28日(2001.9.28)

(71) 出願人 000105648

コニシ株式会社

大阪府大阪市中央区道修町1丁目6番10号

(72) 発明者 柴原 俊介

大阪府大阪市鶴見区鶴見4-7-9 コニ

シ株式会社大阪研究所内

(72) 発明者 原田 邦治

大阪府大阪市鶴見区鶴見4-7-9 コニ

シ株式会社大阪研究所内

(74) 代理人 100101362

弁理士 後藤 幸久

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性固形接着剤および該水性固形接着剤による接着方法

(57) 【要約】

【課題】 塗布作業性、貼り合わせ後の収まり性、各種被着材に対する接着性、耐熱性及び耐水性に優れ、コンタクト接着が可能な水性固形接着剤を得る。

【解決手段】 水性固形接着剤は、下記 (A) 成分、(B) 成分、(C) 成分及び (D) 成分を含有することを特徴とする。(A) アニオン性基非含有で且つ複数のイソシアネート反応性基を含有する化合物 (A1)、アニオン性基及び複数のイソシアネート反応性基を含有する化合物 (A2)、ポリイソシアネート化合物 (A3)、およびイソシアネート反応性基含有アルコキシシラン化合物 (A4) を反応して得られるアニオン性基含有アルコキシシラン基末端ポリマー；(B) 塩基性化合物；(C) 水；(D) ゲル化剤

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記 (A) 成分、(B) 成分、(C) 成分及び (D) 成分を含有することを特徴とする水性固形接着剤。

(A) アニオン性基非含有で且つ複数のイソシアネート反応性基を含有する化合物 (A1)、アニオン性基及び複数のイソシアネート反応性基を含有する化合物 (A2)、ポリイソシアネート化合物 (A3)、およびイソシアネート反応性基含有アルコキシシラン化合物 (A4) を反応して得られるアニオン性基含有アルコキシシリル基末端ポリマー

(B) 塩基性化合物

(C) 水

(D) ゲル化剤

【請求項 2】 前記アニオン性基含有アルコキシシリル基末端ポリマー (A)、塩基性化合物 (B) 及び水

(C) からなる水性樹脂組成物が、前記ゲル化剤 (D) によりゲル化されている請求項 1 記載の水性固形接着剤。

【請求項 3】 アニオン性基含有アルコキシシリル基末端ポリマー (A) におけるアニオン性基が塩基性化合物 (B) により中和され、且つ末端のアルコキシシリル基が水 (C) により加水分解された水性樹脂組成物が、前記ゲル化剤 (D) によりゲル化されている請求項 2 記載の水性固形接着剤。

【請求項 4】 アニオン性基含有アルコキシシリル基末端ポリマー (A) が、アニオン性基非含有で且つ複数のイソシアネート反応性基を含有する化合物 (A1)、アニオン性基及び複数のイソシアネート反応性基を含有する化合物 (A2)、及びポリイソシアネート化合物 (A3) の反応により得られるアニオン性基含有ポリマーと、イソシアネート反応性基含有アルコキシシラン化合物 (A4) との反応により得られる末端アルコキシシリル化アニオン性基含有ポリマーである請求項 1～3 の何れかの項に記載の水性固形接着剤。

【請求項 5】 アニオン性基非含有で且つ複数のイソシアネート反応性基を含有する化合物 (A1) として、数平均分子量が 500 以上の、アニオン性基非含有で且つ複数のイソシアネート反応性基を含有する化合物 (A1-1)、および数平均分子量が 500 未満の、アニオン性基非含有で且つ複数のイソシアネート反応性基を含有する化合物 (A1-2) が含まれている請求項 1～4 の何れかの項に記載の水性固形接着剤。

【請求項 6】 アニオン性基がカルボキシル基である請求項 1～5 の何れかの項に記載の水性固形接着剤。

【請求項 7】 アニオン性基及び複数のイソシアネート反応性基を含有する化合物 (A2) が、ジメチロールアルカン酸である請求項 1～6 の何れかの項に記載の水性固形接着剤。

【請求項 8】 イソシアネート反応性基含有アルコキシ

シラン化合物 (A4) において、イソシアネート反応性基が、第 1 級又は第 2 級アミノ基、またはメルカプト基である請求項 1～7 の何れかの項に記載の水性固形接着剤。

【請求項 9】 イソシアネート反応性基含有アルコキシシラン化合物 (A4) が、少なくとも第 1 級アミノ基を含有するアルコキシシラン化合物と、不飽和カルボン酸エステル (A5) との反応により得られる第 2 級アミノ基含有アルコキシシラン化合物である請求項 1～8 の何れかの項に記載の水性固形接着剤。

【請求項 10】 塩基性化合物 (B) の割合が、アニオン性基含有アルコキシシリル基末端ポリマー (A) 中のアニオン性基に対して 50～120 モル%である請求項 1～9 の何れかの項に記載の水性固形接着剤。

【請求項 11】 ポリイソシアネート化合物 (A3) と、アニオン性基非含有で且つ複数のイソシアネート反応性基を含有する化合物 (A1) 及びアニオン性基及び複数のイソシアネート反応性基を含有する化合物 (A2) との割合としては、ポリイソシアネート化合物 (A3) におけるイソシアネート基/アニオン性基非含有で且つ複数のイソシアネート反応性基を含有する化合物 (A1) 及びアニオン性基及び複数のイソシアネート反応性基を含有する化合物 (A2) におけるイソシアネート反応性基 (NCO/NCO 反応性基) (当量比) が 1 より大きく 1.5 以下となるような割合である請求項 1～10 の何れかの項に記載の水性固形接着剤。

【請求項 12】 アニオン性基含有アルコキシシリル基末端ポリマー (A) 中のアニオン性基の含有量が、0.2～5.0 質量%である請求項 1～11 の何れかの項に記載の水性固形接着剤。

【請求項 13】 アニオン性基含有アルコキシシリル基末端ポリマー (A) 中のケイ素原子の含有量が、0.05～1 質量%である請求項 1～12 の何れかの項に記載の水性固形接着剤。

【請求項 14】 請求項 1～13 の何れかの項に記載の水性固形接着剤を用いてコンタクト接着を行うことを特徴とする水性固形接着剤による接着方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、水性固形接着剤および該水性固形接着剤による接着方法に関し、より詳細には、種々の被着材に対する接着性が良好で、且つ耐水性や耐熱性が優れている水性固形接着剤および該水性固形接着剤による接着方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来より、水性固形接着剤として、例えば、水溶性ポリマー、ゲル化剤及び水を主成分とするスティック型接着剤は、塗布作業の容易性、貼り合わせ後の収まり性に優れているため、一般的に広く使用されている。しかしながら、前記水溶性ポリマー自身の接着性

が非常に限られた範囲であるため、実際には、紙を接着するのに使用されているのが現状である。そのため、木材、各種プラスチック、金属等に接着が可能なスティック型接着剤の開発が望まれている。このような問題を解決するために、特許 2836957 号に示されているような、水性ポリウレタン分散物をスティック型接着剤とする提案がなされているが、プラスチックに対する接着性は改善されているものの金属やガラスに対する接着性は不十分である。また、水性ポリウレタン分散物は非反応性のポリマーであるため、実質的に線状ポリマーであり、耐熱性及び耐水性に関しても不十分である。さらにまた、耐熱性及び耐水性を付与するためにアミン系連鎖延長剤を使用した水性ポリウレタン分散物は、分子量が数十万となるため、粒子径が比較的大きいエマルジョンの形態となり、スティック型接着剤に成形し難いという欠点を有する。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、塗布作業性が優れるとともに、貼り合わせ後の収まり性が優れ、且つ各種プラスチック、金属およびガラスに対する接着性が良好で、しかも硬化後の耐熱性及び耐水性に優れている水性固形接着剤を提供することにある。本発明の他の目的は、さらにコンタクト接着が可能な又は初期接着性がより一層優れている水性固形接着剤および該水性固形接着剤による接着方法を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討した結果、水性固形接着剤の接着成分として、シラノール基による縮合反応により硬化する特定のアルコキシシリル基末端ポリマーを用いると、この水性固形接着剤は、塗布作業性が優れ、また貼り合わせ後の収まり性も良好で、さらに各種プラスチック、金属およびガラスに対して優れた接着性を発揮することができ、しかも硬化後の耐熱性及び耐水性が優れており、さらにはコンタクト接着又はより一層高い初期接着強度で接着することが可能であることを見出し、本発明を完成させた。

【0005】すなわち、本発明は、下記 (A) 成分、

(B) 成分、(C) 成分及び (D) 成分を含有することを特徴とする水性固形接着剤である。

(A) アニオン性基非含有で且つ複数のイソシアネート反応性基を含有する化合物 (A1)、アニオン性基及び複数のイソシアネート反応性基を含有する化合物 (A2)、ポリイソシアネート化合物 (A3)、およびイソシアネート反応性基含有アルコキシシリル化合物 (A4) を反応して得られるアニオン性基含有アルコキシシリル基末端ポリマー

(B) 塩基性化合物

(C) 水

(D) ゲル化剤

【0006】本発明の水性固形接着剤は、前記アニオン性基含有アルコキシシリル基末端ポリマー (A)、塩基性化合物 (B) 及び水 (C) からなる水性樹脂組成物が、前記ゲル化剤 (D) によりゲル化されていてもよく、好ましくは、アニオン性基含有アルコキシシリル基末端ポリマー (A) におけるアニオン性基が塩基性化合物 (B) により中和され、且つ末端のアルコキシシリル基が水 (C) により加水分解された水性樹脂組成物が、前記ゲル化剤 (D) によりゲル化されている。

【0007】前記アニオン性基含有アルコキシシリル基末端ポリマー (A) としては、アニオン性基非含有で且つ複数のイソシアネート反応性基を含有する化合物 (A1)、アニオン性基及び複数のイソシアネート反応性基を含有する化合物 (A2)、及びポリイソシアネート化合物 (A3) の反応により得られるアニオン性基含有ポリマーと、イソシアネート反応性基含有アルコキシシリル化合物 (A4) との反応により得られる末端アルコキシシリル化アニオン性基含有ポリマーであることが好ましい。

【0008】また、アニオン性基非含有で且つ複数のイソシアネート反応性基を含有する化合物 (A1) としては、数平均分子量が 500 以上の、アニオン性基非含有で且つ複数のイソシアネート反応性基を含有する化合物 (A1-1)、および数平均分子量が 500 未満の、アニオン性基非含有で且つ複数のイソシアネート反応性基を含有する化合物 (A1-2) を用いることができる。

【0009】本発明において、アニオン性基としてはカルボキシル基であることが好ましい。また、アニオン性基及び複数のイソシアネート反応性基を含有する化合物 (A2) (A2) としては、ジメチロールアルカン酸であることが好ましい。さらにまた、イソシアネート反応性基含有アルコキシシリル化合物 (A4) において、イソシアネート反応性基が、第 1 級又は第 2 級アミノ基、またはメルカプト基であることが好ましく、イソシアネート反応性基含有アルコキシシリル化合物 (A4) が、少なくとも第 1 級アミノ基を含有するアルコキシシリル化合物と、不飽和カルボン酸エステル (A5) との反応により得られる第 2 級アミノ基含有アルコキシシリル化合物であってもよい。

【0010】なお、本発明には、前記水性固形接着剤を用いてコンタクト接着を行うことを特徴とする水性固形接着剤による接着方法も含まれる。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明では、アニオン性基含有アルコキシシリル基末端ポリマー (A) は、アニオン性基非含有で且つ複数のイソシアネート反応性基を含有する化合物 (A1)、アニオン性基及び複数のイソシアネート反応性基を含有する化合物 (A2)、ポリイソシアネート化合物 (A3) 及びイソシアネート反応性基含有アルコキシシリル化合物 (A4) の反応により得られる。

【0012】[アニオン性基非含有・複数のイソシアネート反応性基含有化合物(A1)] アニオン性基非含有で且つ複数のイソシアネート反応性基を含有する化合物(A1)(以下、「イソシアネート反応性化合物(A1)」と称する場合がある)は、分子内にアニオン性基を有しておらず、かつ分子内に少なくとも2つのイソシアネート反応性基を有する化合物であれば特に制限されない。該イソシアネート反応性基としては、イソシアネート基に対する反応性を有する基であれば特に制限されず、例えば、ヒドロキシル基、第1級アミノ基(無置換アミノ基)、第2級アミノ基(モノ置換アミノ基)、メルカプト基などが挙げられる。本発明では、該イソシアネート反応性基としては、ヒドロキシル基、第1級アミノ基又は第2級アミノ基が好ましく、特にヒドロキシル基が好適である。従って、イソシアネート反応性化合物(A1)としては、例えば、アニオン性基非含有ポリオール化合物、アニオン性基非含有ポリアミン化合物、アニオン性基非含有ポリチオール化合物(好ましくは、アニオン性基非含有ポリオール化合物やアニオン性基非含有ポリアミン化合物)などを用いることができる。イソシアネート反応性化合物(A1)は単独で又は2種以上組み合わせで使用することができる。

【0013】イソシアネート反応性化合物(A1)としてのアニオン性基非含有ポリオール化合物(A1)(以下、「ポリオール(A1)」と称する場合がある)としては、例えば、多価アルコール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリオレフィンポリオール、ポリアクリルポリオール、ヒマシ油などが挙げられる。

【0014】ポリオール(A1)において、多価アルコールには、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリメチレングリコール、1,4-テトラメチレンジオール、1,3-テトラメチレンジオール、2-メチル-1,3-トリメチレンジオール、1,5-ペンタメチレンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサメチレンジオール、3-メチル-1,5-ペンタメチレンジオール、2,4-ジエチル-1,5-ペンタメチレンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、シクロヘキサンジオール類(1,4-シクロヘキサンジオールなど)、ビスフェノール類(ビスフェノールAなど)、糖アルコール類(キシリトールやソルビトールなど)などが含まれる。

【0015】ポリエーテルポリオールとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどのポリアルキレングリコールの他、エチレンオキシド-プロピレンオキシド共重合体などのモノマー成分として複数のアルキレンオキシドを含む(アルキレンオキサイド-他のアルキレンオキサイド)共重合体などが挙げられる。

【0016】ポリエステルポリオールとしては、例えば、多価アルコールと多価カルボン酸との縮合重合体; 環状エステル(ラクトン)の開環重合体; 多価アルコール、多価カルボン酸及び環状エステルの3種類の成分による反応物などを用いることができる。多価アルコールと多価カルボン酸との縮合重合体において、多価アルコールとしては、前記例示の多価アルコールを用いることができる。一方、多価カルボン酸としては、例えば、マロン酸、マレイン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸等の脂肪族ジカルボン酸; 1,4-シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸; テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、パラフェニレンジカルボン酸、トリメリット酸等の芳香族ジカルボン酸などが挙げられる。また、環状エステルの開環重合体において、環状エステルとしては、例えば、プロピオラクトン、 β -メチル- δ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトンなどが挙げられる。3種類の成分による反応物において、多価アルコール、多価カルボン酸、環状エステルとしては、前記例示のものなどを用いることができる。

【0017】ポリカーボネートポリオールとしては、例えば、多価アルコールとホスゲンとの反応物; 環状炭酸エステル(アルキレンカーボネートなど)の開環重合体などが挙げられる。具体的には、多価アルコールとホスゲンとの反応物において、多価アルコールとしては、前記例示の多価アルコールを用いることができる。また、環状炭酸エステルの開環重合体において、アルキレンカーボネートとしては、例えば、エチレンカーボネート、トリメチレンカーボネート、テトラメチレンカーボネート、ヘキサメチレンカーボネートなどが挙げられる。なお、ポリカーボネートポリオールは、分子内にカーボネート結合を有し、末端がヒドロキシル基である化合物であればよく、カーボネート結合とともにエステル結合を有していてもよい。

【0018】ポリオレフィンポリオールは、オレフィンを重合体又は共重合体の骨格(又は主鎖)の成分とし且つ分子内に(特に末端に)ヒドロキシル基を少なくとも2つ有するポリオールである。前記オレフィンとしては、末端に炭素-炭素二重結合を有するオレフィン(例えば、エチレン、プロピレン等の α -オレフィンなど)であってもよく、また末端以外の部位に炭素-炭素二重結合を有するオレフィン(例えば、イソブテンなど)であってもよく、さらにはジエン(例えば、ブタジエン、イソプレンなど)であってもよい。

【0019】ポリアクリルポリオールは、(メタ)アクリレート重合体又は共重合体の骨格(又は主鎖)の成分とし且つ分子内に(特に末端に)ヒドロキシル基を少なくとも2つ有するポリオールである。(メタ)アクリレートとしては、(メタ)アクリル酸アルキルエステル

〔例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸オクタデシルなどの(メタ)アクリル酸C₁₋₂₀アルキルエステルなど〕が好適に用いられる。

【0020】なお、ポリオレフィンポリオールやポリアクリルポリオールにおいて、分子内にヒドロキシル基を導入するために、オレフィンや(メタ)アクリレートとの共重成分として、ヒドロキシル基を有する α 、 β -不飽和化合物〔例えば、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシプロピル等の(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルなど〕を用いることができる。

【0021】ポリオール(A1)としては、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオールを好適に用いることができる。

【0022】なお、イソシアネート反応性化合物(A1)としての、アニオン性基非含有ポリアミン化合物やアニオン性基非含有ポリチオール化合物としては、例えば、前記例示のアニオン性基非含有ポリオール化合物(A1)に対応するアニオン性基非含有ポリアミン化合物やアニオン性基非含有ポリチオール化合物などが挙げられる。

【0023】特に本発明では、イソシアネート反応性化合物(A1)としては、数平均分子量が500以上のイソシアネート反応性化合物(A1-1)と、数平均分子量が500未満のイソシアネート反応性化合物(A1-2)とを組み合わせる用いることが好適である。このように高分子量のイソシアネート反応性化合物(A1-1)と、低分子量のイソシアネート反応性化合物(A1-2)とを組み合わせる用いることにより、より一層コンタクト接着性を高めることができる。

【0024】数平均分子量が500以上のイソシアネート反応性化合物(A1-1)(以下、「イソシアネート反応性化合物(A1-1)」と称する場合がある)の数平均分子量としては、500以上であれば上限は特に制限されないが、例えば、500~10000の範囲であることが好ましい。より好ましい数平均分子量としては、500~3000である。イソシアネート反応性化合物(A1-1)は単独で又は2種以上組み合わせる使用することができる。

【0025】イソシアネート反応性化合物(A1-1)としては、例えば、イソシアネート反応性化合物(A1-1)がアニオン性基非含有ポリオール化合物(以下、「ポリオール化合物(A1-1)」と称する場合がある)である場合、前記例示のアニオン性基非含有ポリオール化合物(A1)の中から数平均分子量が500以上のものを用いることができる。より具体的には、イソシアネート反応

性化合物(A1-1)としてのポリオール化合物(A1-1)としては、前記例示のうち、数平均分子量が500以上のポリエーテルポリオール、数平均分子量が500以上のポリエステルポリオール、数平均分子量が500以上のポリカーボネートポリオール、数平均分子量が500以上のポリオレフィンポリオール、数平均分子量が500以上のポリアクリルポリオールなどが挙げられる。

【0026】また、数平均分子量が500未満のイソシアネート反応性化合物(A1-2)(以下、「イソシアネート反応性化合物(A1-2)」と称する場合がある)の数平均分子量としては、500未満であれば下限は特に制限されないが、例えば、48以上500未満の範囲であることが好ましい。より好ましい数平均分子量としては、62~300である。イソシアネート反応性化合物(A1-2)は単独で又は2種以上組み合わせる使用することができる。

【0027】イソシアネート反応性化合物(A1-2)としては、例えば、イソシアネート反応性化合物(A1-2)がアニオン性基非含有ポリオール化合物(以下、「ポリオール化合物(A1-2)」と称する場合がある)である場合、前記例示のアニオン性基非含有ポリオール化合物(A1)の中から数平均分子量が500未満のものを用いることができる。より具体的には、イソシアネート反応性化合物(A1-2)としてのポリオール化合物(A1-2)としては、前記例示の多価アルコール〔例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリメチレングリコール、1,4-テトラメチレンジオール、1,3-テトラメチレンジオール、2-メチルー1,3-トリメチレンジオール、1,5-ペンタメチレンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサメチレンジオール、3-メチルー1,5-ペンタメチレンジオール、2,4-ジエチルー1,5-ペンタメチレンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、シクロヘキサンジオール類(1,4-シクロヘキサンジオールなど)、ビスフェノール類(ビスフェノールAなど)、糖アルコール類(キシリトールやソルビトールなど)など〕や、数平均分子量が500未満のポリエーテルポリオール、数平均分子量が500未満のポリエステルポリオール、数平均分子量が500未満のポリカーボネートポリオール、数平均分子量が500未満のポリオレフィンポリオール、数平均分子量が500未満のポリアクリルポリオールなどが挙げられる。

【0028】本発明では、イソシアネート反応性化合物(A1-2)としては、数平均分子量が500未満のアニオン性基非含有ポリアミン化合物(A1-2)(以下、「ポリアミン化合物(A1-2)」と称する場合がある)も好適に用いることができる。このようなポリアミン化合物(A1-2)には、脂肪族ポリアミン、脂環式ポリアミン、芳香族ポリアミン、芳香脂肪族ポリアミン、ヒドラジン及び

その誘導体などが含まれる。

【0029】前記脂肪族ポリアミンとしては、例えば、エチレンジアミン、1, 3-トリメチレンジアミン、1, 4-テトラメチレンジアミン、1, 3-ペンタメチレンジアミン、1, 5-ペンタメチレンジアミン、1, 6-ヘキサメチレンジアミン、1, 2-プロピレンジアミン、1, 2-ブチレンジアミン、2, 3-ブチレンジアミン、1, 3-ブチレンジアミン、2-メチル-1, 5-ペンタメチレンジアミン、3-メチル-1, 5-ペンタメチレンジアミン、2, 4, 4-トリメチル-1, 6-ヘキサメチレンジアミン等の脂肪族ジアミンの他、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミンなどが挙げられる。

【0030】脂環式ポリアミンとしては、例えば、1, 3-シクロペンタンジアミン、1, 4-シクロヘキサジアミン、1, 3-シクロヘキサジアミン、1-アミノ-3-アミノメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサン、1-アミノ-1-メチル-4-アミノメチルシクロヘキサン、1-アミノ-1-メチル-3-アミノメチルシクロヘキサン、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)、4, 4'-メチレンビス(3-メチルシクロヘキシルアミン)、メチル-2, 3-シクロヘキサジアミン、メチル-2, 4-シクロヘキサジアミン、メチル-2, 6-シクロヘキサジアミン、1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1, 4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、イソホロンジアミン、ノルボルナンジアミン等の脂環式ジアミンなどが挙げられる。

【0031】芳香族ポリアミンとしては、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、2, 4-トリレンジアミン、2, 6-トリレンジアミン、ナフチレン-1, 4-ジアミン、ナフチレン-1, 5-ジアミン、4, 4'-ジフェニルジアミン、4, 4'-ジフェニルメタンジアミン、2, 4'-ジフェニルメタンジアミン、4, 4'-ジフェニルエーテルジアミン、2-ニトロジフェニル-4, 4'-ジアミン、2, 2'-ジフェニルプロパン-4, 4'-ジアミン、3, 3'-ジメチルジフェニルメタン-4, 4'-ジアミン、4, 4'-ジフェニルプロパニジアミン、3, 3'-ジメトキシジフェニル-4, 4'-ジアミン等の芳香族ジアミンなどが挙げられる。

【0032】芳香脂肪族ポリアミンとしては、例えば、1, 3-キシリレンジアミン、1, 4-キシリレンジアミン、 α , α , α' , α' -テトラメチル-1, 3-キシリレンジアミン、 α , α , α' , α' -テトラメチル-1, 4-キシリレンジアミン、 ω , ω' -ジアミノ-1, 4-ジエチルベンゼン、1, 3-ビス(1-アミノ-1-メチルエチル)ベンゼン、1, 4-ビス(1-ア

ミノ-1-メチルエチル)ベンゼン、1, 3-ビス(α , α' -ジメチルアミノメチル)ベンゼン等の芳香脂肪族ジアミンなどが挙げられる。

【0033】ヒドラジン及びその誘導体としては、例えば、ヒドラジンや、ジヒドラジド系化合物などが挙げられる。ジヒドラジド系化合物には、例えば、カルボジヒドラジド(カルボヒドラジド)、シュウ酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジドなどの脂肪族ジカルボン酸ジヒドラジド類；イソフタル酸ジヒドラジド、テレフタル酸ジヒドラジドなどの芳香族ジカルボン酸ジヒドラジド類などの脂環式ジカルボン酸ジヒドラジド類などが含まれる。

【0034】もちろん、イソシアネート反応性化合物(A1-1)やイソシアネート反応性化合物(A1-2)は、単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。例えば、イソシアネート反応性化合物(A1-2)として、ポリアミン化合物(A1-2)を用いる場合、ポリアミン化合物(A1-2)とともにポリオール化合物(A1-2)を用いることができる。このような場合、ポリアミン化合物(A1-2)とポリオール化合物(A1-2)との割合は特に制限されず、目的とする水性固形接着剤の種類などに応じて適宜選択することができる。

【0035】イソシアネート反応性化合物(A1-1)とイソシアネート反応性化合物(A1-2)との割合としては、特に制限されず、例えば、イソシアネート反応性化合物(A1-1)のイソシアネート反応性基(水酸基など)/イソシアネート反応性化合物(A1-2)のイソシアネート反応性基(水酸基など)(比)=0.05~4程度の範囲から選択することがコンタクト性を付与するために好ましい。

【0036】[アニオン性基及び複数のイソシアネート反応性基含有化合物(A2)]アニオン性基及び複数のイソシアネート反応性基を含有する化合物(A2)(以下、「イソシアネート反応性化合物(A2)」と称する場合がある)は、分子内に少なくとも1つのアニオン性基を有しており、かつ分子内に少なくとも2つのイソシアネート反応性基を有する化合物であれば特に制限されない。イソシアネート反応性化合物(A2)において、アニオン性基としては、カルボキシル基、スルホ基を好適に用いることができ、中でもカルボキシル基が最適である。また、イソシアネート反応性化合物(A2)において、イソシアネート反応性基としては、イソシアネート基に対する反応性を有する基であれば特に制限されず、例えば、ヒドロキシル基、第1級アミノ基又は第2級アミノ基、メルカプト基などが挙げられる。本発明では、該イソシアネート反応性基としては、ヒドロキシル基、第1級アミノ基又は第2級アミノ基が好ましく、特にヒドロキシル基が好適である。従って、イソシアネート反応性化合

物(A2)としては、例えば、アニオン性基含有ポリオール化合物、アニオン性基含有ポリアミン化合物、アニオン性基含有ポリチオール化合物(好ましくは、アニオン性基含有ポリオール化合物)などを用いることができる。イソシアネート反応性化合物(A2)は単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。

【0037】イソシアネート反応性化合物(A2)としてのアニオン性基含有ポリオール化合物(A2)(以下、「ポリオール(A2)」と称する場合がある)としては、例えば、前記ポリオール(A1)の項で例示のポリオールにカルボキシル基が導入されたカルボキシル基含有ポリオールなどが挙げられる。本発明では、ポリオール(A2)としては、アニオン性基を有する低分子量のポリオールが好ましく、特に、下記式(1)で表されるポリヒドロキシカルボン酸を好適に用いることができる。



(但し、式(1)において、Lは炭素数1~12の炭化水素部位を示す。Xは2以上の整数であり、Yは1以上の整数である。)

【0038】前記式(1)において、Lの炭化水素部位としては、脂肪族炭化水素部位であることが好ましく、直鎖状又は分岐鎖状の形態のいずれであってもよい。また、X、Yは同一であってもよく、異なってもよい。2つ以上のヒドロキシル基は、同一の炭素原子に結合していてもよく、異なる炭素原子に結合していてもよい。さらに、Yが2以上である場合、2つ以上のカルボキシル基は、同一の炭素原子に結合していてもよく、異なる炭素原子に結合していてもよい。

【0039】このようなポリヒドロキシカルボン酸としては、特に、ジメチロールアルカン酸(なかでも、2, 2-ジメチロールアルカン酸)が好適である。ジメチロールアルカン酸としては、例えば、2, 2-ジメチロールプロピオン酸、2, 2-ジメチロールブタン酸、2, 2-ジメチロールペンタン酸、2, 2-ジメチロールヘキサン酸、2, 2-ジメチロールヘプタン酸、2, 2-ジメチロールオクタン酸、2, 2-ジメチロールノナン酸、2, 2-ジメチロールデカン酸などが挙げられる。

【0040】なお、イソシアネート反応性化合物(A2)としての、アニオン性基含有ポリアミン化合物やアニオン性基含有ポリチオール化合物としては、例えば、前記例示のアニオン性基含有ポリオール化合物(A2)に対応するアニオン性基含有ポリアミン化合物(前記式(1)で表されるポリヒドロキシカルボン酸に対応するポリアミンカルボン酸など)やアニオン性基含有ポリチオール化合物(前記式(1)で表されるポリヒドロキシカルボン酸に対応するポリチオールカルボン酸など)などが挙げられる。

【0041】[ポリイソシアネート化合物(A3)]ポリイソシアネート化合物(A3)(以下、「ポリイソシアネート(A3)」と称する場合がある)は、分子内に少なく

とも2つのイソシアネート基を有する化合物であれば特に制限されない。ポリイソシアネート(A3)には、例えば、脂肪族ポリイソシアネート、脂環式ポリイソシアネート、芳香族ポリイソシアネート、芳香脂肪族ポリイソシアネートなどが含まれる。ポリイソシアネート(A3)は単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。

【0042】脂肪族ポリイソシアネートとしては、例えば、1, 3-トリメチレンジイソシアネート、1, 4-テトラメチレンジイソシアネート、1, 3-ペンタメチレンジイソシアネート、1, 5-ペンタメチレンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、1, 2-プロピレンジイソシアネート、1, 2-ブチレンジイソシアネート、2, 3-ブチレンジイソシアネート、1, 3-ブチレンジイソシアネート、2-メチル-1, 5-ペンタメチレンジイソシアネート、3-メチル-1, 5-ペンタメチレンジイソシアネート、2, 4, 4-トリメチル-1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチル-1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 6-ジイソシアネートメチルカプロエート、リジンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネートなどが挙げられる。

【0043】脂環式ポリイソシアネートとしては、例えば、1, 3-シクロペンタンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、1, 3-シクロヘキサンジイソシアネート、3-イソシアネートメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、メチル-2, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、メチル-2, 6-シクロヘキサンジイソシアネート、1, 3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、1, 4-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、イソホロンジイソシアネート、ノルボルナジイソシアネート等の脂環式ジイソシアネートなどが挙げられる。

【0044】芳香族ポリイソシアネートとしては、例えば、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、ナフチレン-1, 4-ジイソシアネート、ナフチレン-1, 5-ジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、2-ニトロジフェニル-4, 4'-ジイソシアネート、2, 2'-ジフェニルプロパン-4, 4'-ジイソシアネート、3, 3'-ジメチルジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルプロパンジイソシアネート、3, 3'-ジメトキシジフェニル-4, 4'-ジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネートなどが挙

げられる。

【0045】芳香脂肪族ポリイソシアネートとしては、例えば、1, 3-キシリレンジイソシアネート、1, 4-キシリレンジイソシアネート、 ω , ω' -ジイソシアネート-1, 4-ジエチルベンゼン、1, 3-ビス(1-イソシアネート-1-メチルエチル)ベンゼン、1, 4-ビス(1-イソシアネート-1-メチルエチル)ベンゼン、1, 3-ビス(α , α -ジメチルイソシアネートメチル)ベンゼン等の芳香脂肪族ジイソシアネートなどが挙げられる。

【0046】ポリイソシアネート(A3)としては、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、1, 3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、1, 4-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、イソホロンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1, 3-キシリレンジイソシアネート、1, 4-キシリレンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート、1, 3-ビス(α , α -ジメチルイソシアネートメチル)ベンゼン

を好適に用いることができる。なお、ポリイソシアネート(A3)として、脂肪族ポリイソシアネートや芳香脂肪族ポリイソシアネートを用いると、変色の少ない樹脂を得ることができる。

【0047】なお、本発明では、ポリイソシアネート(A3)としては、前記例示の脂肪族ポリイソシアネート、脂環式ポリイソシアネート、芳香族ポリイソシアネート、芳香脂肪族ポリイソシアネートによる二量体や三量体、反応生成物又は重合物(例えば、ジフェニルメタンジイソシアネートの二量体や三量体、トリメチロールプロパンとトリレンジイソシアネートとの反応生成物、トリメチロールプロパンとヘキサメチレンジイソシアネートとの反応生成物、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート、ポリエーテルポリイソシアネート、ポリエステルポリイソシアネートなど)なども用いることができる。

【0048】また、本発明では、ポリイソシアネート(A3)とともに、ジイソチオシアネート系化合物(例えば、フェニルジイソチオシアネートなど)を併用することができる。

【0049】[イソシアネート反応性基含有アルコキシシラン化合物(A4)]イソシアネート反応性基含有アルコキシシラン化合物(A4)(以下、「イソシアネート反応性基含有アルコキシシラン(A4)」と称する場合がある)としては、分子内に少なくとも1つのイソシアネート反応性基を有しており、かつ分子内に少なくとも1つのアルコキシ基を有するシラン化合物であれば特に制限されない。イソシアネート反応性基含有アルコキシシラン(A4)は単独で又は2種以上組み合わせ使用すること

とができる。

【0050】イソシアネート反応性基としては、イソシアネート基に対して反応性を有している基であれば特に制限されず、例えば、第1級アミノ基(無置換アミノ基)、第2級アミノ基(モノ置換アミノ基)、メルカプト基、イソシアネート基、ヒドロキシル基などが挙げられ、第1級又は第2級アミノ基、メルカプト基が好適である。従って、本発明では、イソシアネート反応性基含有アルコキシシラン(A4)としては、第1級又は第2級アミノ基含有アルコキシシラン化合物(A4-1)、メルカプト基含有アルコキシシラン化合物(A4-2)を好適に用いることができる。

【0051】なお、第1級又は第2級アミノ基含有アルコキシシラン化合物(A4-1)(以下、「アミノ基含有アルコキシシラン(A4-1)」と称する場合がある)としては、分子内に少なくとも1つの第1級又は第2級アミノ基を有しており、かつ分子内に少なくとも1つのアルコキシ基を有するシラン化合物であれば特に制限されない。従って、アミノ基含有アルコキシシラン(A4-1)は、アミノ基として第3級アミノ基を1つ以上含有していてもよい。また、メルカプト基含有アルコキシシラン化合物(A4-2)(以下、「メルカプト基含有アルコキシシラン(A4-2)」と称する場合がある)としては、分子内に少なくとも1つのメルカプト基を有しており、かつ分子内に少なくとも1つのアルコキシ基を有するシラン化合物であれば特に制限されない。

【0052】イソシアネート反応性基含有アルコキシシラン(A4)において、アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブチルオキシ基、s-ブチルオキシ基、t-ブチルオキシ基などのC₁₋₄アルコキシ基を好適に用いることができる。さらに好ましいアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基(なかでもメトキシ基、エトキシ基)が挙げられる。このようなアルコキシ基は、通常、イソシアネート反応性基含有アルコキシシラン(A4)のケイ素原子に結合しており、その数は、通常、1~3個(好ましくは2又は3個)である。なお、アルコキシ基は単独で又は2種以上組み合わせられていてもよい。すなわち、イソシアネート反応性基含有アルコキシシラン(A4)のケイ素原子には、同一のアルコキシ基が結合されていてもよく、異なるアルコキシ基が2種以上組み合わせられて結合されていてもよい。

【0053】また、イソシアネート反応性基がアミノ基である場合、第2級アミノ基や第3級アミノ基は、炭化水素基(例えば、フェニル基などのアリール基;メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などのアルキル基;シクロヘキシル基などのシクロアルキル基など)等の置換基を有することにより、第2級アミノ基や第3級アミノ基を形成していてもよい。なお、該炭化水素基

15

は、さらに他の置換基（例えば、アルコキシ基、アリールオキシ基、シクロアルキルオキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、シクロアルキルオキシカルボニル基、アシル基など）を有していてもよい。

【0054】さらに、イソシアネート反応性基（第1級アミノ基、第2級アミノ基や、メルカプト基など）は、ケイ素原子に直接結合していてもよいが、2価の基を介して結合していることが好ましい。このような2価の基としては、例えば、アルキレン基、アリレン基、アルキレン-アリレン基、アルキレン-アリレン-アルキレン基等の炭化水素基のみにより構成される2価の炭化水素基；アルキレン-オキシ-アルキレン基、アルキレン-カルボニル-オキシ-アルキレン基、アルキレン-オキシ-カルボニル-アルキレン基、アルキレン-ポリ（オキシアルキレン）基等の炭化水素基と他の基（オキシ基、カルボニル-オキシ基など）との種々の組み合わせにより構成される各種の2価の基などが挙げられる。

【0055】従って、例えば、イソシアネート反応性基含有アルコキシシラン（A4）がアミノ基含有アルコキシシラン（A4-1）である場合、アミノアルキル基の形態としてアミノ基を含有していてもよい。このようなアミノアルキル基としては、例えば、アミノメチル基、1-アミノエチル基、2-アミノエチル基、1-アミノプロピル基、2-アミノプロピル基、3-アミノプロピル基等のアミノ-C₁₋₃アルキル基や、これに対応する第2級アミノ基（置換基として炭化水素基を1つ有しているアミノ-C₁₋₃アルキル基等）又は第3級アミノ基（置換基として炭化水素基を2つ有しているアミノ-C₁₋₃アルキル基等）などが挙げられる。なお、第2級アミノ基や第3級アミノ基における窒素原子に置換している炭化水素基などの置換基が、さらにアミノ基を有していてもよい。すなわち、例えば、N-アミノアルキル-アミノアルキル基、N-[N-(アミノアルキル)アミノアルキル]アミノアルキル基の形態であってもよい。なお、第1級アミノ基とともに、第2級アミノ基を有していてもよい。第1級又は第2級アミノ基の数は、特に制限されないが、通常、1又は2個である。

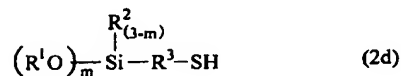
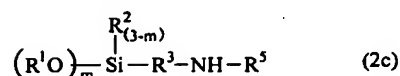
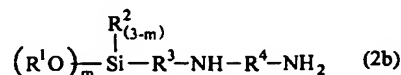
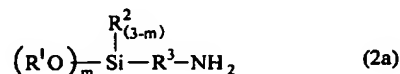
【0056】より具体的には、イソシアネート反応性基含有アルコキシシラン（A4）としては、例えば、アミノ基含有アルコキシシラン（A4-1）である場合、下記式（2a）で表されるイソシアネート反応性基として第1級アミノ基のみを有しているアミノ基含有アルコキシシラン、下記式（2b）で表されるイソシアネート反応性基として第1級アミノ基及び第2級アミノ基を有しているアミノ基含有アルコキシシラン、下記式（2c）で表されるイソシアネート反応性基として第2級アミノ基のみを有しているアミノ基含有アルコキシシランを好適に用いることができ、メルカプト基含有アルコキシシラン（A4-2）である場合、下記式（2d）で表されるイソシ

16

アネート反応性基としてメルカプト基のみを有しているメルカプト基含有アルコキシシランを好適に用いることができる。

【0057】

【化1】



（式（2a）～（2d）において、R¹、R²は、同一又は異なって、アルキル基を示し、R³、R⁴はそれぞれアルキレン基を示し、R⁵はアリール基、アルキル基又はシクロアルキル基を示す。また、mは1～3の整数である。なお、式（2b）におけるR³及びR⁴のアルキレン基は、同一であつてもよく、異なつていてもよい。）

【0058】前記式（2a）～（2d）において、R¹のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基等の炭素数1～4程度のアシル基が好適である。また、R²のアルキル基としては、R¹のアルキル基と同様のアルキル基を用いることができるが、メチル基やエチル基が好ましい。R³のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基等の炭素数1～3程度のアシル基が好適である。また、R⁴のアルキレン基としては、前記R³のアルキレン基と同様に、炭素数1～3程度のアシル基を用いることができる。また、R⁵において、アリール基としてはフェニル基を好適に用いることができ、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基等の炭素数1～4程度のアシル基を好適に用いることができ、シクロアルキル基としてはシクロヘキシル基を好適に用いることができる。なお、mは1～3の整数である。

【0059】さらに具体的には、前記式（2a）で表されるイソシアネート反応性基として第1級アミノ基のみを有しているアミノ基含有アルコキシシランとしては、例えば、アミノメチルトリメトキシシラン、アミノメチルトリエトキシシラン、β-アミノエチルトリメトキシ

シラン、 β -アミノエチルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリプロポキシシラン、 γ -アミノプロピルトリイソプロポキシシラン、 γ -アミノプロピルトリブトキシシラン等のアミノアルキルトリアルコキシシラン； β -アミノエチルメチルジメトキシシラン、 β -アミノエチルメチルジエトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジプロポキシシラン等の（アミノアルキル）アルキルジアルコキシシランやこれらに対応するアミノアルキルジアルキル（モノ）アルコキシシランなどが挙げられる。

【0060】前記式（2b）で表されるイソシアネート反応性基として第1級アミノ基及び第2級アミノ基を有しているアミノ基含有アルコキシシランとしては、例えば、 $N-\beta$ （アミノエチル）- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $N-\beta$ （アミノエチル）- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン等の $N-$ （アミノアルキル）アミノアルキルトリアルコキシシラン； $N-\beta$ （アミノエチル）- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $N-\beta$ （アミノエチル）- γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン等の $N-$ （アミノアルキル）アミノアルキルアルキルジアルコキシシランなどが挙げられる。

【0061】また、前記式（2c）で表されるイソシアネート反応性基として第2級アミノ基のみを有しているアミノ基含有アルコキシシランとしては、例えば、 N -フェニル- β -アミノエチルトリメトキシシラン、 N -フェニル- β -アミノエチルトリエトキシシラン等の N -フェニル- β -アミノエチルトリアルコキシシラン； N -フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 N -フェニル- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 N -フェニル- γ -アミノプロピルトリプロポキシシラン、 N -フェニル- γ -アミノプロピルトリブトキシシラン等の N -フェニル- γ -アミノプロピルトリアルコキシシランや、これらに対応する N -フェニルアミノアルキル（モノ又はジ）アルキル（ジ又はモノ）アルコキシシランの他、さらに、上記の置換基がフェニル基である第2級アミノ基を有するアミノ基含有アルコキシシランに対応する N -アルキルアミノアルキルトリアルコキシシラン（例えば、 N -メチル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、 N -エチル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、 N - n -プロピル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、 N - n -ブチル-アミノメチルトリメトキシシラン、 N - n -ブチル-2-アミノエチルトリメトキシシラン、 N - n -ブチル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、 N - n -ブチル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、 N - n -ブチル-3-アミノプロピルトリプロポキシシランなど）

や、 N -アルキルアミノアルキル（モノ又はジ）アルキル（ジ又はモノ）アルコキシシランなどが挙げられる。

【0062】本発明では、アミノ基含有アルコキシシラン（A4-1）としては、商品名「KBM6063」、同「X-12-896」、同「KBM576」、同「X-12-565」、同「X-12-580」、同「X-12-5263」、同「X-12-666」、同「KBM6123」、同「X-12-575」、同「X-12-577」、同「X-12-563B」、同「X-12-730」、同「X-12-562」、同「X-12-5202」、同「X-12-5204」、同「KBE9703」（以上、信越化学工業社製）なども用いることができる。従って、アミノ基含有アルコキシシラン（A4-1）としては、 N -（5-アミノペンチル）- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $N-\beta$ [$N-\beta$ （アミノエチル）アミノエチル]- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、1, 2-ビス（ γ -トリメトキシシリル-プロピルアミノ）エタン、ビス（ γ -トリメトキシシリル-プロピル）アミン、 $N-\beta$ （アミノエチル）- β （4-アミノメチルフェニル）エチルトリメトキシシラン及びこれらに対応する炭化水素基（アルキル基やアルキレン基など）の炭素数が異なるアルコキシシラン系化合物などや、第1級又は第2級アミノ基とともに他の基（スチレン性不飽和基、オレフィン性不飽和基、カルボキシル基など）を有するアルコキシシラン系化合物、第1級又は第2級アミノ基を有するとともに塩の形態（塩酸塩など）を有しているアルコキシシラン系化合物、第1級又は第2級アミノ基を有するとともにアルコキシシリル基を複数有しているアルコキシシラン系化合物も用いることができる。

【0063】なお、前記式（2d）で表されるイソシアネート反応性基としてメルカプト基含有アルコキシシランとしては、例えば、メルカプトメチルトリメトキシシラン、メルカプトメチルトリエトキシシラン、 β -メルカプトエチルトリメトキシシラン、 β -メルカプトエチルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリプロポキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリイソプロポキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリブトキシシラン等のメルカプトアルキルトリアルコキシシラン； β -メルカプトエチルメチルジメトキシシラン、 β -メルカプトエチルメチルジエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジプロポキシシラン等の（メルカプトアルキル）アルキルジアルコキシシランやこれらに対応するメルカプトアルキルジアルキル（モノ）アルコキシシランなどが挙げられる。

【0064】本発明では、イソシアネート反応性基含有アルコキシシラン（A4）としては、反応のし易さ、広く

市販され入手のし易さなどの点から、アミノ基含有アルコキシシラン (A4-1) を好適に用いることができる。アミノ基含有アルコキシシラン (A4-1) において、イソシアネート反応性基として少なくとも第 1 級アミノ基を有するアミノ基含有アルコキシシランとしては、例えば、N-β (アミノエチル) -γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β (アミノエチル) -γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-β (アミノエチル) -γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシランを好適に用いることができる。また、イソシアネート反応性基として第 2 級アミノ基のみを有するアミノ基含有アルコキシシランとしては、例えば、N-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-n-ブチル-3-アミノプロピルトリメトキシシランを好適に用いることができる。

【0065】さらにまた、アミノ基含有アルコキシシラン (A4-1) としては、前記に例示のような少なくとも第 1 級アミノ基をイソシアネート反応性基として含有するアルコキシシラン化合物 (以下、「第 1 級アミノ基含有アルコキシシラン」と称する場合がある) と、不飽和カルボン酸エステル (A5) とが反応して得られた少なくとも第 2 級アミノ基をイソシアネート反応性基として含有するアルコキシシラン化合物 (以下、「エステル変成アミノ基含有アルコキシシラン (A4-5) 」と称する場合がある) であってもよい。このようなエステル変成アミノ基含有アルコキシシラン (A4-5) において、不飽和カルボン酸エステル (A5) としては、不飽和カルボン酸のカルボン酸基 (カルボキシル基) のうち少なくとも 1 つ

(好ましくはすべて) がエステルの形態となっている化合物であれば、特に制限されない。不飽和カルボン酸エステル (A5) としては、不飽和 1 価カルボン酸エステルであってもよく、不飽和多価カルボン酸エステル (例えば、不飽和 2 価カルボン酸エステルなど) であってもよい。不飽和カルボン酸エステル (A5) は単独で又は 2 種以上組み合わせ使用することができる。

【0066】不飽和カルボン酸エステル (A5) としては、炭素-炭素二重結合を形成している炭素原子に直接カルボキシル基又はそのエステル (例えば、アルコキシカルボニル基、シクロアルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基など) が結合している化合物が好適である。このような化合物としては、例えば、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、クロトン酸エステル、イソクロトン酸エステル、2-ブテン酸エステル、3-メチル-2-ブテン酸エステル、2-ペンテン酸エステル、2-オクテン酸エステル等の他、桂皮酸エステル等の不飽和 1 価カルボン酸エステル；マレイン酸エステル (モノ又はジエステル)、フマル酸エステル (モノ又はジエステル)、イタコン酸エステル (モノ又はジエステル) 等の不飽和 2 価カルボン酸のエステルなどが挙げられる。

【0067】不飽和カルボン酸エステル (A5) において、エステル部位としては、メチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル、イソプロピルエステル、ブチルエステル、イソブチルエステル、s-ブチルエステル、t-ブチルエステル、ペンチルエステル、イソペンチルエステル、ヘキシルエステル、ヘプチルエステル、オクチルエステル、2-エチルヘキシルエステル、ノニルエステル、デシルエステル、イソデシルエステル、ウンデシルエステル、ドデシルエステル、トリデシルエステル、テトラデシルエステル、ヘキサデシルエステル、オクタデシルエステル等の脂肪族炭化水素によるエステル (アルキルエステルなど)；シクロヘキシルエステル、イソボルニルエステル、ボルニルエステル、ジシクロペンタジエニルエステル、ジシクロペンタニルエステル、ジシクロペンテニルエステル、トリシクロデカニルエステル等の脂環式炭化水素によるエステル (シクロアルキルエステルなど)；フェニルエステル、ベンジルエステル等の芳香族炭化水素によるエステル (アリールエステルなど) などが挙げられる。なお、エステル部位を複数有する場合、それぞれのエステル部位は、同一であってもよく異なってもよい。

【0068】不飽和カルボン酸エステル (A5) としては、前記例示の不飽和カルボン酸エステルの中でもアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル (以下、これらを「(メタ)アクリル酸エステル」と総称する場合がある)、マレイン酸ジエステルを好適に用いることができる。より具体的には、(メタ)アクリル酸エステルとしては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸 2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸オクタデシル等の(メタ)アクリル酸アルキルエステルなどが挙げられる。また、マレイン酸ジエステルには、例えば、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジブチル、マレイン酸ジヘキシル、マレイン酸ジオクチル、マレイン酸ジ(2-エチルヘキシル)、マレイン酸ジドデシル、マレイン酸ジオクタデシル等のマレイン酸ジアルキルエステルなどが含まれる。

【0069】より具体的には、第 1 級アミノ基含有アルコキシシランと、不飽和カルボン酸エステル (A5) とが反応して得られた少なくとも第 2 級アミノ基をイソシアネート反応性基として含有するアルコキシシラン化合物 [エステル変成アミノ基含有アルコキシシラン (A4-5)] としては、不飽和カルボン酸エステル (A5) の炭素-炭素二重結合における β 位の炭素原子が、第 1 級アミノ基含有アルコキシシランにおけるアミノ基の窒素原子に少なくとも結合した化合物等が挙げられる。すなわち、エステル変成アミノ基含有アルコキシシラン (A4-5) は、第 1 級アミノ基含有アルコキシシランにおけるアミノ基

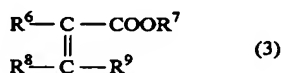
21

の窒素原子が、不飽和カルボン酸エステル (A5) の不飽和結合 (炭素-炭素二重結合) に対してマイケル付加反応を行うことにより得られる化合物である。該反応は、溶媒の存在下又は非存在下で行うことができる。また、反応に際しては加熱や加圧を行ってもよい。

【0070】具体的には、エステル変成アミノ基含有アルコキシシラン (A4-5) としては、例えば、第1級アミノ基含有アルコキシシランが前記式 (2a) で表されるイソシアネート反応性基として第1級アミノ基のみを有するアルコキシシラン化合物であり、不飽和カルボン酸エステル (A5) が下記式 (3) で表される不飽和カルボン酸エステルである場合、下記式 (4) で表すことができる。

【0071】

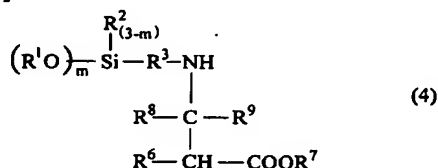
【化2】



(式 (3) において、 R^6 、 R^8 は、同一又は異なって、水素原子又はアルキル基を示す。 R^7 はアルキル基、アリール基又はシクロアルキル基を示す。 R^9 は水素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、シクロアルキルオキシカルボニル基を示す。)

【0072】

【化3】

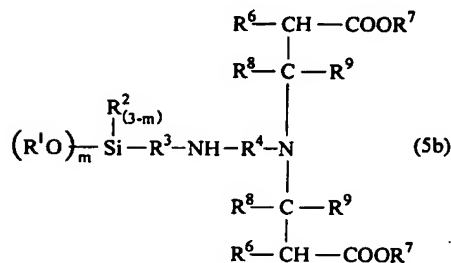
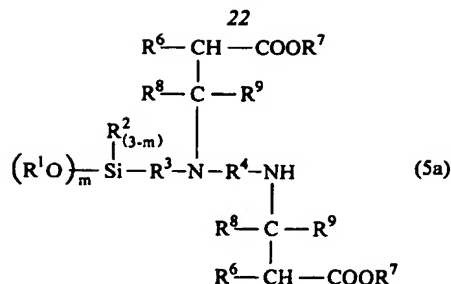


(式 (4) において、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 、 $\text{R}^6 \sim \text{R}^9$ および m は前記に同じ。)

【0073】また、エステル変成アミノ基含有アルコキシシラン (A4-5) としては、例えば、第1級アミノ基含有アルコキシシランが前記式 (2b) で表されるイソシアネート反応性基として第1級アミノ基及び第2級アミノ基を有するアルコキシシラン化合物であり、不飽和カルボン酸エステル (A5) が前記式 (3) で表される不飽和カルボン酸エステルである場合、下記式 (5a) 又は下記式 (5b) で表すことができる。

【0074】

【化4】



(式 (5a) 及び (5b) において、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 、 $\text{R}^6 \sim \text{R}^9$ および m は前記に同じ。)

【0075】前記式 (3)、(4)、(5a) および (5b) において、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ および m は前記と同様である。具体的には、 R^1 のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基等の炭素数 1~4 程度のアルキル基が好適である。また、 R^2 のアルキル基としては、 R^1 のアルキル基と同様のアルキル基を用いることができるが、メチル基やエチル基が好ましい。 R^3 のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基等の炭素数 1~3 程度のアルキレン基が好適である。また、 R^4 のアルキレン基としては、前記 R^3 のアルキレン基と同様に、炭素数 1~3 程度のアルキレン基を用いることができる。なお、 m は 1~3 の整数である。

【0076】また、 R^6 のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基等の炭素数 1~2 程度のアルキル基などが挙げられる。 R^7 のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基等の炭素数 1~20 程度のアルキル基が挙げられる。また、 R^7 のアリール基としては、フェニル基が挙げられ、 R^7 のシクロアルキル基としてはシクロヘキシル基などが挙げられる。 R^8 のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、ヘキシル基等の炭素数 1~6 程度のアルキル基が挙げられる。さらにまた、 R^8 のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基等の炭素数 1~2 程度のアルキル基などが挙げられる。 R^9 のアリール基としては、フェニル基が挙げられる。また、 R^9 のアルコキシカルボニル基、ア

リールオキシカルボニル基、シクロアルキルオキシカルボニル基において、アルキル基部位、アリール基部位、シクロアルキル基部位としては、前記 R⁷ で例示のアルキル基、アリール基、シクロアルキル基が好適に用いられる。

【0077】本発明では、アミノ基含有アルコキシシラン (A4-1) としては、少なくとも第2級アミノ基 (モノ置換アミノ基) を含有しているアルコキシシラン化合物 [なかでも、前記式 (4)、前記式 (5a) や前記式 (5b) で表されるようなエステル変成アルコキシシラン (A4-5)] が好適である。

【0078】[アニオン性基含有アルコキシシリル基末端ポリマー (A)] 前述のように、アニオン性基含有アルコキシシリル基末端ポリマー (A) は、イソシアネート反応性化合物 (A1)、イソシアネート反応性化合物 (A2)、ポリイソシアネート (A3)、およびイソシアネート反応性基含有アルコキシシラン (A4) の反応生成物であり、分子内にイソシアネート反応性化合物 (A2) に由来するアニオン性基と、主鎖の末端にイソシアネート反応性基含有アルコキシシラン (A4) に由来するアルコキシシリル基と不飽和カルボン酸エステルに由来する側鎖とを有するポリマーである。アニオン性基含有アルコキシシリル基末端ポリマー (A) としては、例えば、イソシアネート反応性化合物 (A1)、イソシアネート反応性化合物 (A2) 及びポリイソシアネート (A3) の反応生成物であるアニオン性基含有ポリマーと、イソシアネート反応性基含有アルコキシシラン (A4) との反応により得られる末端アルコキシシリル化アニオン性基含有ポリマーであつてもよい。本発明では、アニオン性基含有アルコキシシリル基末端ポリマー (A) としては、イソシアネート反応性化合物 (A1) としてのポリオール (A1)、イソシアネート反応性化合物 (A2) としてのポリオール (A2)、及びポリイソシアネート (A3) の反応生成物であるアニオン性基含有ポリマーと、イソシアネート反応性基含有アルコキシシラン (A4) との反応により得られる末端アルコキシシリル化アニオン性基含有ポリマーが好ましい。

【0079】より具体的には、前記アニオン性基含有ポリマーは、ポリオール (A1)、ポリオール (A2) 及びポリイソシアネート (A3) の反応生成物であり、該反応は、ポリオール化合物とポリイソシアネート化合物とを反応させてウレタンプレポリマーを調製する公知乃至慣用の方法に準じて行うことができる。該アニオン性基含有ポリマーとしては、末端がイソシアネート基となっているものが好ましい。また、ポリオール (A1) とともに、アニオン性基非含有ポリアミン化合物が用いられていてもよい。

【0080】なお、ポリオール (A1)、ポリオール (A2) 及びポリイソシアネート (A3) を混合又は反応する際には、反応促進のために重合触媒を用いることができ

る。また、反応又は混合は溶媒中で行うことができる。

【0081】また、アニオン性基含有ポリマーと、イソシアネート反応性基含有アルコキシシラン (A4) との反応は、両者を混合し、必要に応じて加熱することにより行うことができる。該反応により、前記アニオン性基含有ポリマーの末端のイソシアネート基がアルコキシシリル化されて、末端アルコキシシリル化アニオン性基含有ポリマーであるアニオン性基含有アルコキシシリル基末端ポリマー (A) を調製することができる。

【0082】混合又は反応に際しては、前述のように重合触媒を加えることができる。重合触媒としては、例えば、ポリオール化合物とポリイソシアネート化合物とを反応させる際に用いられる公知乃至慣用の重合触媒 (硬化触媒) を用いることができる。より具体的には、重合触媒としては、有機錫化合物、金属錯体、アミン化合物などの塩基性化合物、有機リン化合物などが挙げられる。有機錫化合物には、例えば、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫マレート、ジブチル錫フタレート、オクチル酸第一錫、ジブチル錫メトキシド、ジブチル錫ジアセチルアセテート、ジブチル錫ジパーサテートなどが含まれる。また、金属錯体としては、テトラブチルチタネート、テトライソプロピルチタネート、トリエタノールアミンチタネート等のチタネート化合物類；オクチル酸鉛、ナフテン酸鉛、ナフテン酸ニッケル、ナフテン酸コバルト等のカルボン酸金属塩；アルミニウムアセチルアセトナート錯体、バナジウムアセチルアセトナート錯体等の金属アセチルアセトナート錯体などが挙げられる。さらに、アミン化合物等の塩基性化合物には、例えば、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン等のアミノシラン類；テトラメチルアンモニウムクロライド、ベンザルコニウムクロライド等の第四級アンモニウム塩類；三共エアプロダクツ社製の商品名「DABCO」シリーズや「DABCO BL」シリーズ、1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] ウンデセ-7-エン等の複数の窒素原子を含む直鎖或いは環状の第三級アミン又は第四級アンモニウム塩などが含まれる。さらにまた、有機リン化合物としては、モノメチルリン酸、ジ-n-ブチルリン酸、リン酸トリフェニル等が挙げられる。

【0083】また、混合又は反応に際しては、溶媒を用いることができる。

【0084】なお、混合に際しては、各成分の混合順序は問わず、各成分の種類に応じて適宜混合の順序を選択することができる。しかし、このように、イソシアネート反応性化合物 (A1) としてのポリオール (A1) を用いる場合、又は、ポリオール化合物 (A1-1) 及びポリオール化合物 (A1-2) を用いる場合で、ポリアミン化合物 (A1-2) を用いない場合において、アニオン性基含有アルコキシシリル基末端ポリマー (A) を効率よく得るためには、まず、ポリオール (A1) [またはポリオール化合物

(A1-1) 及びポリオール化合物 (A1-2)] 及びポリオール (A2) の混合物に、ポリイソシアネート (A3) を加え、さらに必要に応じて重合触媒を加えて反応させて、アニオン性基含有ポリマーを調製した後に、該反応混合液にイソシアネート反応性基含有アルコキシシラン (A4) を加えて反応させることにより、アニオン性基含有アルコキシシリル基末端ポリマー (A) を調製することが好ましい。

【0085】以上、イソシアネート反応性化合物 (A1) としてポリオール (A1) を用い、イソシアネート反応性化合物 (A2) としてポリオール (A2) を用いた場合のアニオン性基含有アルコキシシリル基末端ポリマー (A) を調製する方法について述べたが、イソシアネート反応性化合物 (A1) やイソシアネート反応性化合物 (A2) として、ポリアミン化合物やポリチオール化合物などを用いた場合も同様の方法により、アニオン性基含有アルコキシシリル基末端ポリマー (A) を調製することができる。

【0086】例えば、イソシアネート反応性化合物 (A1) として、例えば、イソシアネート反応性化合物 (A1-1) と、イソシアネート反応性化合物 (A1-2) とを組み合わせて用いる場合であって、イソシアネート反応性化合物 (A1-2) としてポリアミン化合物 (A1-2) を用いる場合は、ポリアミン化合物 (A1-2) は、(i) イソシアネート反応性化合物 (A1-1) と、ポリアミン化合物 (A1-2) を除くイソシアネート反応性化合物 (A1-2) [特に、ポリオール化合物 (A1-2)] と、ポリイソシアネート (A3) とを混合して反応させる際や、イソシアネート反応性化合物 (A1-1) と、ポリアミン化合物 (A1-2) を除くイソシアネート反応性化合物 (A1-2) [特に、ポリオール化合物 (A1-2)] と、ポリイソシアネート (A3) とを混合して反応させてアニオン性基含有ポリマーを調製した後に用いてもよいが、(ii) イソシアネート反応性化合物 (A1-1)、ポリアミン化合物 (A1-2) 以外のイソシアネート反応性化合物 (A1-2) [特にポリオール化合物 (A1-2)] およびポリイソシアネート (A3) の反応により得られるアニオン性基含有ポリマーと、イソシアネート反応性基含有アルコキシシラン (A4) との反応により得られる末端が部分的にアルコキシシリル化されたアニオン性基含有ポリマーを水 (C) に分散させる前、分散中または分散後 (好ましくは分散中又は分散後) のいずれかで用いることが好ましい。すなわち、前記の末端が部分的にアルコキシシリル化されたアニオン性基含有ポリマーと、ポリアミン化合物 (A1-2) とを反応させて、アニオン性基含有アルコキシシリル基末端ポリマー (A) を調製することができる。

【0087】本発明において、イソシアネート反応性化合物 (A1)、イソシアネート反応性化合物 (A2)、ポリイソシアネート (A3)、イソシアネート反応性基含有アルコキシシラン (A4) の各成分の割合は特に制限されな

い。例えば、ポリイソシアネート (A3) と、イソシアネート反応性化合物 (A1) 及びイソシアネート反応性化合物 (A2) との割合としては、ポリイソシアネート (A3) におけるイソシアネート基/イソシアネート反応性化合物 (A1) 及びイソシアネート反応性化合物 (A2) におけるイソシアネート反応性基 (NCO/NCO反応性基) (当量比) が、1より大きく1.5以下 (好ましくは1より大きく1.3以下、さらに好ましくは1より大きく1.2以下) となるような範囲から選択することができる。該NCO/NCO反応性基の比が大きすぎると (例えば、1.5 (当量比) を越えると)、水性固形接着剤の安定性が低下するとともに、コンタクト性が低下する。一方、該NCO/NCO反応性基の比が小さすぎると (例えば、1以下 (当量比) であると)、シリル基を導入することができなくなり、また水性固形接着剤の接着性が低下する。

【0088】あるいは、ポリイソシアネート (A3) は、アニオン性基含有ポリマー中のイソシアネート基の含有量が、0.05~2.0質量% (好ましくは0.1~1.5質量%、さらに好ましくは0.3~1.0質量%) となるような割合で含まれていることが好ましい。イソシアネート基の含有量は、多すぎても (例えば、2.0質量%を越えても)、少なすぎても (例えば、0.05質量%未満であっても)、水性固形接着剤の接着性が低下する。

【0089】また、イソシアネート反応性化合物 (A2) は、アニオン性基含有アルコキシシリル基末端ポリマー (A) 中のアニオン性基の含有量が、0.2~5.0質量% (好ましくは0.5~4.0質量%、さらに好ましくは0.8~3.5質量%) となるような割合で含まれていることが好ましい。該アニオン性基の含有量が多すぎると (例えば、5.0質量%を越えると)、水性固形接着剤の粘度が高くなり作業性が低下するとともに、硬化後の耐水性も低下する。一方、該アニオン性基の含有量が少なすぎると (例えば、0.2質量%未満であると)、水性固形接着剤中の樹脂成分の分散安定性が低下する。

【0090】さらにまた、イソシアネート反応性基含有アルコキシシラン (A4) は、アニオン性基含有アルコキシシリル基末端ポリマー (A) 中のケイ素原子の含有量が、0.05~1.0質量% (好ましくは0.1~0.8質量%、さらに好ましくは0.2~0.6質量%) となるような割合で含まれていることが好ましい。該ケイ素含有量が多すぎると (例えば、1.0質量%を越えると)、水性固形接着剤の安定性、コンタクト性が低下し、一方、少なすぎると (例えば、0.05質量%未満であると)、水性固形接着剤の接着性が低下する。

【0091】不飽和カルボン酸エステル (A5) の使用量は、エステル変成アミノ基含有アルコキシシラン (A4-5) が、少なくとも第2級アミノ基を1つ残す量である

ことが望ましい。例えば、第1級アミノ基含有アルコキシシランにおける第1級アミノ基及び第2級アミノ基1モルに対して0.8~2モル程度の範囲から選択することができる。なお、不飽和カルボン酸エステルは、少なくとも第2級アミノ基が残存するような条件で反応させて用いることができる。

【0092】〔塩基性化合物(B)〕塩基性化合物

(B)としては、塩基性無機化合物であってもよく、塩基性有機化合物であってもよい。塩基性化合物(B)は単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。塩基性無機化合物としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物；炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属炭酸塩；炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等のアルカリ金属炭酸水素塩；酢酸ナトリウム、酢酸カリウム等のアルカリ金属酢酸塩などのアルカリ金属化合物や、水酸化マグネシウム等のアルカリ土類金属水酸化物；炭酸マグネシウム等のアルカリ土類金属炭酸塩などのアルカリ土類金属化合物の他、アンモニアを好適に用いることができる。

【0093】一方、塩基性有機化合物としては、例えば、脂肪族アミン、芳香族アミン、塩基性含窒素複素環化合物などのアミン系化合物を好適に用いることができる。脂肪族アミンとしては、例えば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリブチルアミン、トリイソブチルアミン、トリｓ-ブチルアミン、トリｔ-ブチルアミン、トリペンチルアミン、トリヘキシルアミンなどのトリアルキルアミン；ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジブチルアミンなどのジアルキルアミン；メチルアミン、エチルアミン、ブチルアミンなどのモノアルキルアミン；トリメタノールアミン、トリエタノールアミン、トリプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン、トリブタノールアミン、トリペンタノールアミン、トリイソペンタノールアミン、トリヘキサノールアミンなどのトリアルコールアミン；ジメタノールアミン、ジエタノールアミンなどのジアルコールアミン；メタノールアミン、エタノールアミンなどのモノアルコールアミンなどの他、エチレンジアミン、ジエチレントリアミンなどが挙げられる。芳香族アミンには、例えば、N、N-ジメチルアニリンなどが含まれる。塩基性含窒素複素環化合物としては、例えば、モルホリン、ピペリジン、ピロリジンなどの環状アミンの他、ピリジン、 α -ピコリン、 β -ピコリン、 γ -ピコリン、キノリン、N-メチルモルホリンなどが挙げられる。アミン系化合物としては、トリアルキルアミンやトリアルコールアミンなどの第3級アミン化合物が好適である。

【0094】本発明では、塩基性化合物(B)としては、水酸化ナトリウムや水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物、アンモニアやアミン系化合物を好適に用い

ることができる。なお、ゲル化剤(D)が、脂肪族カルボン酸の塩(例えば、ナトリウム塩などのアルカリ金属塩)である場合は、塩基性化合物(B)としては、アルカリ金属水酸化物(水酸化ナトリウムや水酸化カリウム等)などの塩基性無機化合物が好ましい。

【0095】〔水(C)〕本発明では、水(C)としては、水道水、イオン交換水や純水などを用いることができる。

【0096】〔ゲル化剤(D)〕ゲル化剤(D)としては、特に制限されず、公知のゲル化剤から適宜選択することができるが、例えば、炭素数8以上の脂肪族カルボン酸の塩(いわゆる「脂肪酸石鹸」)、炭素数4以上の糖アルコールと芳香族アルデヒドとの反応物、アミノ酸(例えば、グルタミン酸など)と高級脂肪酸(例えば、ステアリン酸など)との反応物の塩(いわゆる「アミノ酸石鹸」)を好適に用いることができる。ゲル化剤(D)は単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。

【0097】前記炭素数8以上の脂肪族カルボン酸としては、例えば、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、ウンデカン酸、ドデカン酸(ラウリン酸)、トリデカン酸、テトラデカン酸(ミリスチン酸)、ペンタデカン酸、ヘキサデカン酸(パルミチン酸)、ヘプタデカン酸、オクタデカン酸(ステアリン酸)などの脂肪族飽和モノカルボン酸や、オレイン酸などの脂肪族不飽和モノカルボン酸などを用いることができる。本発明では、脂肪族飽和モノカルボン酸が好ましく、脂肪族飽和モノカルボン酸の中でも、ミリスチン酸、ステアリン酸等の炭素数14~18程度の脂肪族飽和モノカルボン酸が好適である。このような炭素数8以上の脂肪族カルボン酸の塩における塩の形態としては、ナトリウム塩やカリウム塩等のアルカリ金属塩や、アンモニウム塩などの形態が挙げられ、ナトリウム塩の形態であることが好ましい。従って、炭素数8以上の脂肪族カルボン酸の塩としては、ミリスチン酸ナトリウム塩やステアリン酸ナトリウム塩が最適である。

【0098】また、炭素数4以上の糖アルコールとしては、例えば、トレイット、エリトリットなどのテトリット；アラビット、リビット、キシリットなどのペンチット；ソルビット、マンニット、イジット、タリット、ガラクトリット(ズルシット)、アリットなどのヘキシット；ヘプチット；オクチット；ノニット；デシット；ドデシットなどの単糖類アルコールが挙げられる。これらの糖アルコールの中でも、キシリットやソルビットなどの炭素数5~7の糖アルコールが好ましく、特にソルビットが好適である。一方、芳香族アルデヒドとしては、例えば、ベンズアルデヒドの他、フタルアルデヒド、イソフタルアルデヒド、テレフタルアルデヒド、カルボキシベンズアルデヒド、ニトロベンズアルデヒド、シナムアルデヒド、サリチルアルデヒド、アニスアルデヒド

などが挙げられ、ベンズアルデヒドを好適である。なお、これらの炭素数 4 以上の糖アルコールと芳香族アルデヒドとの反応により、糖アルコールがベンザル化されたベンザル化物が得られ、特にベンジリデン基が 2 つ導入されたジベンザル化物を好適に用いることができる。本発明では、炭素数 4 以上の糖アルコールと芳香族アルデヒドとの反応物としては、例えば、キシリットとベンズアルデヒドとの反応物であるジベンザル化キシリットや、ソルビットとベンズアルデヒドとの反応物であるジベンザル化ソルビットなどを好適に用いることができる。

【0099】〔水性固形接着剤〕本発明の水性固形接着剤は、アニオン性基含有アルコキシシリル基末端ポリマー (A) と、塩基性化合物 (B) と、水 (C) と、ゲル化剤 (D) とからなっている。該水性固形接着剤としては、アニオン性基含有アルコキシシリル基末端ポリマー (A)、塩基性化合物 (B) 及び水 (C) からなる水性樹脂組成物が、前記ゲル化剤 (D) によりゲル化されていることが好ましい。前記水性樹脂組成物としては、アニオン性基含有アルコキシシリル基末端ポリマー

(A)、塩基性化合物 (B) 及び水 (C) の混合物であってもよく、該混合によりアニオン性基含有アルコキシシリル基末端ポリマー (A) と、塩基性化合物 (B) 及び水 (C) とが反応した反応生成物を含む反応組成物であってもよい。このアニオン性基含有アルコキシシリル基末端ポリマー (A) と、塩基性化合物 (B) との反応としては、アニオン性基含有アルコキシシリル基末端ポリマー (A) におけるアニオン性基が塩基性化合物

(B) により部分的に又は全体的に中和される中和反応が挙げられる。すなわち、アニオン性基含有アルコキシシリル基末端ポリマー (A) と、塩基性化合物 (B) との反応により、アニオン性基含有アルコキシシリル基末端ポリマー (A) におけるアニオン性基が塩となっている。

【0100】一方、アニオン性基含有アルコキシシリル基末端ポリマー (A) と、水 (C) との反応としては、アニオン性基含有アルコキシシリル基末端ポリマー

(A) における末端のアルコキシシリル基が水 (C) により加水分解される加水分解反応が挙げられる。すなわち、アニオン性基含有アルコキシシリル基末端ポリマー (A) と、水 (C) との反応により、アニオン性基含有アルコキシシリル基末端ポリマー (A) における末端のアルコキシシリル基が部分的に又は全体的にシラノール基及び／又はシロキサン結合となっている。すなわち、アニオン性基含有アルコキシシリル基末端ポリマー

(A) における末端のアルコキシシリル基のうち少なくとも 1 つのアルコキシシリル基が水 (C) との加水分解反応の影響を受けている。なお、シラノール基とは、少なくとも 1 つのヒドロキシル基を有するケイ素原子からなる基のことを意味しており、アルコキシ基などの置換基を

有していてもよい。

【0101】従って、前記アニオン性基含有アルコキシシリル基末端ポリマー (A) と、塩基性化合物 (B) 及び水 (C) とが反応した反応生成物としては、アニオン性基含有アルコキシシリル基末端ポリマー (A) におけるアニオン性基が塩基性化合物 (B) により中和されてアニオン性基の塩となっており、且つ末端のアルコキシシリル基が部分的に又は全体的に水 (C) により加水分解されてシラノール基及び／又はシロキサン結合となっている水性シラノール化ポリマーが挙げられる。すなわち、本発明の水性固形接着剤としては、アニオン性基含有アルコキシシリル基末端ポリマー (A) におけるアニオン性基が塩基性化合物 (B) により中和され、且つ末端のアルコキシシリル基が水 (C) により加水分解された水性樹脂組成物が、前記ゲル化剤 (D) によりゲル化されていることが好ましい。

【0102】このように、本発明では、水性固形接着剤は、アニオン性基含有アルコキシシリル基末端ポリマー (A) と、塩基性化合物 (B) と、水 (C) と、ゲル化剤 (D) とを混合して調製することができ、その混合の順序は特に制限されない。本発明における水性固形接着剤としては、アニオン性基含有アルコキシシリル基末端ポリマー (A) に、塩基性化合物 (B) 及び水 (C) を配合して、望ましくは激しい攪拌などを行って、中和反応や加水分解反応等の反応を促進させることにより、水溶液又は水分散液とし、さらにゲル化剤 (D) と、必要に応じて消泡剤等を加えて攪拌等により混合してゲル化することにより、調製することができる。なお、水性固形接着剤であるので、特定の形状に成形する場合は、その成形方法は特に制限されず、例えば、固化する前に特定の形状に成形するための容器に入れたり、固化した後特定の形状に加工成形したりして、特定の形状に成形することができる。

【0103】なお、本発明では、塩基性化合物 (B) は、アニオン性基含有アルコキシシリル基末端ポリマー (A) を調製する際に予め用いることができる。具体的には、例えば、イソシアネート反応性化合物 (A1)、イソシアネート反応性化合物 (A2) 及びポリイソシアネート (A3) の反応生成物と、イソシアネート反応性基含有アルコキシシラン (A4) とを反応させる際に、塩基性化合物 (B) を加えることにより、塩基性化合物 (B) の存在下、前記反応を行うことができる。

【0104】本発明では、塩基性化合物 (B) の使用量としては、アニオン性基含有アルコキシシリル基末端ポリマー (A) 中のアニオン性基に対して 50～120 モル% (好ましくは 80～110 モル%) 程度の範囲から選択することができる。

【0105】また、本発明では、水 (C) の使用量としては、アニオン性基含有アルコキシシリル基末端ポリマー (A) 100 質量部に対して 65～900 質量部 (好

ましくは100～400質量部)程度の範囲から選択することができる。

【0106】さらにまた、ゲル化剤(D)の使用量としては、アニオン性基含有アルコキシシリル基末端ポリマー(A)100質量部に対して0.02～100質量部(好ましくは5～80質量部)程度の範囲から選択することができる。ゲル化剤(D)の使用量が少なすぎると固形になり難く、多すぎると水性固形接着剤の接着性が低下する。

【0107】本発明の水性固形接着剤では、ゲル化前の水性樹脂組成物[すなわち、アニオン性基含有アルコキシシリル基末端ポリマー(A)、塩基性化合物(B)及び水(C)からなる水性樹脂組成物]において、その水酸基価(OHV)としては、特に制限されず、例えば、60～400mg-KOH/g(好ましくは80～350mg-KOH/g)程度の範囲から選択することができる。また、カルボキシ基などのアニオン性基の中和率は、特に制限されないが、例えば、80%以上(好ましくは90～100%)であることが望ましい。さらにまた、樹脂分としては、特に制限されないが、例えば、10～60質量%(好ましくは20～50質量%)程度の範囲から選択することができる。

【0108】なお、本発明では、水性固形接着剤としては、有機溶剤を全く含まない完全に水性である固形接着剤の形態であってもよい。従来の水性固形接着剤として市販されているものには若干有機溶剤が含まれているのが実情ではあるが、本発明における水性固形接着剤では有機溶剤が全く含まれていなくてもよい。なお、水性固形接着剤には、その水溶液又は水分散液の粘度調整等のために、ケトン類、低級アルコールなどの親水性の有機溶剤(水溶性有機溶剤)が含まれていてもよい。該有機溶剤は単独で又は2種以上組み合わせで使用することができる。具体的には、ケトン類には、アセトンなどが含まれる。また、低級アルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、s-ブタノール、t-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール等の1価アルコール；エチレングリコール、プロピレングリコール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、グリセリン等の多価アルコールなどが挙げられる。また、水溶性有機溶剤としては、プロピレンカーボネート；ジメチルカーボネート；トリメチルホスフェート；ポリオキシエチレンのジエーテル、ジエステル或いはジアリルエーテル類；グリコールのジエーテル或いはジアセテート類；1,3-ジオキサラン；N-メチル-2-ピロリドンなどを用いることができる。このような有機溶剤の使用量としては、調整する粘度の大きさ等により適宜選択することができ、例えば、アニオン性基含有アルコキシシリル基末端ポリマー(A)100質量部に対

して0～100質量部(好ましくは1～50質量部)程度の範囲から選択することができる。

【0109】また、水性固形接着剤には、濡れ性改質親水性溶剤が含まれていてもよい。該濡れ性改質親水性溶剤としては、特に制限されず、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、ポリオキシエチレンアルキルエーテル等の界面活性剤、アルギン酸ナトリウム、ムコ多糖類、アクリル酸ナトリウムなどが挙げられる。

【0110】さらにまた、本発明の水性固形接着剤には、保湿剤が含まれていてもよい。保湿剤を用いることにより、水性固形接着剤の塗布性を改良することができる。該保湿剤としては、特に制限されず、公知乃至慣用の保湿剤を用いることができる。具体的には、保湿剤としては、例えば、エチレングリコール、数平均分子量が400以下のポリエチレングリコール、エチレングリコールモノエチルエーテル等のセロソルブ類や、ジェチレングリコールモノエチルエーテル等のカルビトール類などのエチレングリコール誘導体；プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のプロピレングリコール誘導体；グリセリン、1,3-ブタンジオールなどの多価アルコール類；ソルビトール等の多糖類；モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン；1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンなどが挙げられる。

【0111】本発明では、水性固形接着剤には、消泡剤、充填材、可塑剤、老化防止剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、熱安定剤、着色剤(顔料や染料など)、防かび剤、濡れ促進剤、粘性改良剤、香料、各種タックファイヤー(エマルジョンタックファイヤーなど)、カップリング剤(チタネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤など)、光硬化触媒、乳化剤、界面活性剤、エマルジョンやラテックス、架橋剤などの各種添加剤又は成分、溶剤などが含まれていてもよい。例えば、充填材としては、炭酸カルシウムや各種処理が施された炭酸カルシウム、フュームドシリカ、クレー、タルク、各種バルーン、ノイブルシリカ、カオリン、ケイ酸アルミニウムなどが挙げられる。また、可塑剤には、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレートなどのフタル酸エステル類；アジピン酸ジオクチル、セバシン酸ジブチルなどの脂肪族カルボン酸エステルなどが含まれる。タックファイヤーとしては、例えば、安定化ロジンエステル、重合ロジンエステル、テルペンフェノール、石油系樹脂等のエマルジョンタックファイヤーなどが挙げられる。架橋剤としては、イソシアネート系架橋剤、エポキシ系架橋剤、カルボジイミド系架橋剤、アジリジン系架橋剤、ポリエチレンイミン系架橋剤、メラミン系架橋剤、コロイダルシリカなどを用いることができる。なお、溶剤としては、アニオン性基含有アルコキシシリル基末端ポリマー(A)、塩基性化合物(B)、水(C)、ゲル化剤(D)などと相溶性がよいものであれ

ば特に制限されず、いずれの溶剤を用いてもよい。

【0112】本発明の水性固形接着剤では、前述のように、接着成分のポリマーとして、アニオン性基含有ポリマーの末端をイソシアネート反応性基含有アルコキシシラン化合物 (A4) によりアルコキシシリル化したアニオン性基含有アルコキシシリル基末端ポリマー (A) を用いており、該アニオン性基含有アルコキシシリル基末端ポリマー (A) は水性固形接着剤中では、塩基性化合物 (B) 及び水 (C) により水性シラノール化ポリマーの形態となっているので、水性固形接着剤を塗布した後、該水性固形接着剤中の水が蒸発して減少すると、水性固形接着剤中の水性シラノール化ポリマーにおけるシラノール基が縮合反応を起こして、硬化 (架橋) が生じる。従って、本発明の水性固形接着剤における接着成分としてのポリマーは、反応性を有しており、硬化に際しては反応して硬化・架橋が生じ、接着性を発現させている。一方、従来の水性固形接着剤中の接着成分としてのポリマーは、硬化に際しては反応せずに、水の蒸発により固化して接着性を発現させている。

【0113】このように、本発明では、接着成分としてのポリマーは、ウレタン結合を有する骨格を有しているが、末端は第1級又は第2級アミノ基含有アルコキシシラン化合物 (A4) により、アルコキシシリル化されて、シラノール基による縮合反応性を有しているため、一般的なポリウレタンではなく、アニオン性基含有アルコキシシリル基末端ポリマーである。従って、本発明の水性固形接着剤における接着成分としてのポリマーは、従来の水性固形接着剤における接着成分としてのポリマーとは、構造が異なるだけでなく、接着性を発現する機構や、前記ポリマー構造の異なりによる作用・効果も以下に詳述するように顕著に異なっている。

【0114】すなわち、本発明の水性固形接着剤は、水性固形接着剤中の水性シラノール化ポリマーにおけるシラノール基の縮合反応が、主として硬化に関与しているため、硬化速度の水の乾燥速度への依存性が従来のものよりも少なく、初期接着強度が高くなっている。また、水の減少により架橋反応が進行しており、この架橋反応は水がある程度存在していても進行し、水を保持したままでも、凝集力を発現することが可能である。

【0115】なお、硬化速度が速く、初期接着強度が高くなっていることには、水性化するために水性シラノール化ポリマーの分子内に導入されたイオンセンター (カルボン酸塩等のアニオン性基の塩) が、シラノール基間における縮合反応の促進触媒として機能していることも関係していると思われる。

【0116】このように、本発明の水性固形接着剤は、初期接着強度が高いので、被着体同士を貼り合わせる際に仮押さえ・圧縮を行う必要がなく又はそれに要する時間を短縮することができ、接着の作業性が良好であり、複数の被着体を容易に貼り合わせることが可能である。

特に、有機溶剤を全く含まない完全な水性であっても、初期接着強度が優れている点で極めて有利である。

【0117】さらにまた、本発明の水性固形接着剤では、接着成分としてのポリマーであるアニオン性基含有アルコキシシリル基末端ポリマー (A) は、比較的分子量のポリマーであってもよく、例えば、数平均分子量は、3000~5000 (好ましくは10000~30000) 程度の範囲から選択することができる。そして、硬化した後は、シロキサン結合が形成されて、より高分子量のポリマーとなっている。

【0118】特に本発明では、前述のように、イソシアネート反応性化合物 (A1) として、数平均分子量が500以上のイソシアネート反応性化合物 (A1-1) と、数平均分子量が500未満のイソシアネート反応性化合物 (A1-2) とを組み合わせることで、より一層コンタクト接着性を高めることができる。特に、イソシアネート反応性化合物 (A1-2) として、ポリオール化合物 (A1-2) を用いることにより、コンタクト性をより一層良好にすることができる。

【0119】また、イソシアネート反応性化合物 (A1) として、数平均分子量が500以上のイソシアネート反応性化合物 (A1-1) と、数平均分子量が500未満のイソシアネート反応性化合物 (A1-2) とを組み合わせるとともに、数平均分子量が500未満のイソシアネート反応性化合物 (A1-2) として、数平均分子量が500未満のアニオン性基非含有ポリアミン化合物 (A1-2) を用いることにより、より一層初期接着性を高めることができる。すなわち、速硬化型の水性固形接着剤とすることが可能である。

【0120】従って、本発明の水性固形接着剤は、イソシアネート反応性化合物 (A1) を適宜選択して用いることにより、従来の水性固形接着剤とは異なり、コンタクト接着が可能であり、コンタクト接着タイプのスティック状接着剤 (コンタクト型スティック状接着剤) として利用することができ、かつ非多孔質同士でも接着することができる。また、水性固形接着剤は、イソシアネート反応性化合物 (A1) を適宜選択して用いる (ポリアミン化合物 (A1-2) を用いる) ことにより、従来の水性固形接着剤よりも初期接着強度をより一層高めることができ、速硬化タイプのスティック状接着剤 (速硬化型スティック状接着剤) として利用することができ、且つ非多孔質同士でも接着することができる。

【0121】特に、アニオン性基含有アルコキシシリル基末端ポリマー (A) の数平均分子量が、数万程度である場合、アニオン性基含有アルコキシシリル基末端ポリマー (A)、塩基性化合物 (B) 及び水 (C) からなる水性樹脂組成物は、水溶液又はコロイド分散液として調製されているため、ゲル化剤 (D) を用いてスティック状接着剤に成形するのに好適である。

【0122】なお、本発明の水性固形接着剤における接

着成分としてのポリマーは、硬化により架橋構造が形成されて、網目状となる。そのため、接着剤が硬化した後の接着剤部位の耐水性及び耐熱性も良好である。すなわち、水性タイプのポリマーが、硬化後には、優れた接着性を発現しているとともに、優れた耐水性及び耐熱性も発揮している。

【0123】しかも、本発明の水性固形接着剤における接着成分としてのポリマーがシラノール基を有しているため、紙などの多孔質材料のみならず、金属やガラスなどの非多孔質材料に対しても良好な接着性を発現することができる。すなわち、本発明の水性固形接着剤により貼り合わせることができる被着体としては特に制限されず、以下に具体例が示されているように、種々の被着体を貼り合わせることが可能である。

【0124】なお、本発明の水性固形接着剤において、水を含んでいるにもかかわらず、水性シラノール化ポリマーのシラノール基が安定に存在している理由は定かではないが、例えば、シラノール基が、系中に多量に存在する水分子により保護されて、シラノール基間の縮合反応が抑制又は防止されているため、及び／又は、シラノール基が、イソシアネート反応性基含有アルコキシシラン化合物 (A4) としてのアミノ基含有アルコキシシラン (A4-1) に由来する第2級アミノ基や第3級アミノ基の窒素原子に結合している置換基 (例えば、不飽和カルボン酸エステル (A5) に由来する長鎖の置換基又はそのエステル部位など) により保護され、シラノール基間の縮合反応が抑制又は防止されているためであると思われる。従って、本発明では、水性固形接着剤は、1液架橋型タイプの水性接着剤であるにもかかわらず、水性固形接着剤の安定性が優れているとともに、硬化速度が速い。

【0125】しかも、水性固形接着剤は、水性タイプであるので (特に、有機溶剤を全く含まない完全な水性であってもよいので)、取り扱い性や作業性が優れており、人体や環境に対して安全性が高い。

【0126】特に、本発明の水性固形接着剤は、保形性が優れており、塗布する際に崩れにくく又は折れにくく、塗布時の破損が防止されている。また、滑り性も良好であり、被着体に塗布等により塗りやすい。

【0127】従って、本発明の水性固形接着剤は、スティック状接着剤 (特に、コンタクト接着タイプや速硬化タイプのスティック状接着剤) として極めて有用である。

【0128】本発明の水性固形接着剤により貼り合わせることができる被着体としては、特に制限されず、多孔質材料、非多孔質材料のいずれであってもよく、幅広い材料からなる被着体を用いることができる。より具体的には、被着体の素材としては、例えば、木材、合板、チップボード、パーティクルボード、ハードボードなどの木質材料；スレート板、珪カル板、モルタル、タイルなど

の無機質材料；メラミン樹脂化粧板、ベークライト板、発泡スチロール、各種プラスチックフィルム又は成形品 (例えば、ポリ塩化ビニル系フィルム又は成形品、ポリエステル系フィルム又は成形品、ポリスチレンフィルム又は成形品、ポリオレフィン系フィルム又は成形品等) などのプラスチック材料；天然ゴム、合成ゴム、シリコンゴム等のゴム材料；段ボール紙、板紙、クラフト紙などの紙質材料の他、加工紙 (例えば、防湿紙などの表面処理された加工紙など) などの難接着紙材料、ガラス材料、金属材料 (例えば、鉄、アルミニウム、ステンレス、銅など)、皮革材料、布、不織布などの繊維質材料などが挙げられる。従来のスティック状接着剤は、実質上、紙などの多孔質同士の被着体にしか適用されていなかったが、本発明の水性固形接着剤は、幅広い材料からなる被着体に対して適用することが可能であり、特にコンタクト接着により、非多孔質同士の接着に対しても用いることができる。

【0129】なお、被着体としては、同一の素材からなる被着体同士であってもよく、異なる素材からなる被着体であってもよい。被着体はそれぞれ単独で又は2種以上組み合わせられていてもよい。

【0130】従って、本発明の水性固形接着剤は、例えば、木質材料による木製品や、紙質材料・難接着紙材料による紙製品などを接着させるための木・紙用水性固形接着剤 (特に、学童用の水性固形接着剤)；皮革材料による皮革製品、プラスチック材料によるプラスチック製品などを接着させるための皮・プラスチック用水性固形接着剤 (特に、ホビー用の水性固形接着剤)；繊維質材料などを接着させるための繊維用水性固形接着剤；家庭内で幅広い用途で使用する家庭用水性固形接着剤 (特に、家具の補修用水性固形接着剤)；プラスチック板、発泡スチロール、合板、壁紙、室内装飾品などを接着させるための工業用水性固形接着剤などとして好適に用いることができる。

【0131】なお、本発明の水性固形接着剤は、被着体に塗布した後、直ちに被着体同士を貼り合わせる方法や、被着体に塗布した後、所定時間経過させて、粘着性が発現している状態で被着体同士を貼り合わせるコンタクト接着方法などの種々の方法により用いることができる。すなわち、前述のように、水性固形接着剤であるにもかかわらず、コンタクト接着が可能である。なお、本発明において、コンタクト接着方法としては、JIS K 6800で規定されているように、貼り合わせる2つの被着体における両被着体の貼着面に塗布して、所定時間経過させて、粘着性が発現している状態で2つの被着体を貼り合わせて接着させる方法だけでなく、貼り合わせる2つの被着体における何れか一方の被着体の貼着面に塗布して、所定時間経過させて、粘着性が発現している状態で2つの被着体を貼り合わせて接着させる方法も含まれる。すなわち、本発明では、コンタクト接着と

は、貼り合わせる被着体のうち少なくとも何れか一方の貼着面に塗布して、所定時間経過後に粘着性が発現している状態で、2つの被着体を貼り合わせて接着させることを意味している。

【0132】

【発明の効果】本発明の水性固形接着剤は、塗布作業性が優れるとともに、貼り合わせ後の収まり性が優れ、且つ各種プラスチック及び金属やガラスに対する接着性が良好で、しかも硬化後の耐熱性及び耐水性に優れている。また、人体や環境に対して優れた安全性を有している。さらにまた、保形性及び滑り性が優れ、容易に塗布することができる。しかも、水性固形接着剤であるにもかかわらず、コンタクト接着が可能である。従って、本発明の水性固形接着剤は、スティック状接着剤として極めて有用である。

【0133】

【実施例】以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。なお、以下、特に断りのない限り、「部」は「質量部」を、「%」は「質量%」を示す。実施例及び比較例で用いた材料は下記の通りである。

【0134】【アニオン性基非含有で且つ複数のイソシアネート反応性基を含有する化合物】

(1) 商品名「PTMG2000」[三菱化学社製、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、数平均分子量：2000、水酸基価：56.1mg-KOH/g；「イソシアネート反応性化合物(A1-a)」と称する場合がある]

(2) 商品名「NS2471」[旭電化工業社製、ポリエステルジオール、数平均分子量：2000、水酸基価：56.1mg-KOH/g；「イソシアネート反応性化合物(A1-b)」と称する場合がある]

(3) 商品名「プラクセル20EC」[ダイセル化学工業社製、ポリカーボネート系ジオール、数平均分子量：2000、水酸基価：56.1mg-KOH/g；「イソシアネート反応性化合物(A1-c)」と称する場合がある]

(4) 1,4-ブタンジオール[「イソシアネート反応性化合物(A1-d)」と称する場合がある]

(5) エチレンジアミン[「イソシアネート反応性化合物(A1-e)」と称する場合がある]

【0135】【アニオン性基及び複数のイソシアネート反応性基を含有する化合物】

(1) 2,2-ジメチロールブタン酸[水酸基価：758.1mg-KOH/g；「イソシアネート反応性化合物(A2-1)」と称する場合がある]

【0136】【ポリイソシアネート化合物】

(1) イソホロンジイソシアネート[イソシアネート含有率(NCO含有率)：37.8%、IPDI；「ポリイソシアネート(A3-1)」と称する場合がある]

【0137】【イソシアネート反応性基含有アルコキシシラン化合物】

(1) 商品名「KBM602」[信越化学工業社製、N-β(アミノエチル)-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン；「アミノ基含有アルコキシシラン(A4-1)」と称する場合がある]

(2) 商品名「KBM603」[信越化学工業社製、N-β(アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン；「アミノ基含有アルコキシシラン(A4-2)」と称する場合がある]

(3) 商品名「KBM903」[信越化学工業社製、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン；「アミノ基含有アルコキシシラン(A4-3)」と称する場合がある]

(4) 商品名「KBM573」[信越化学工業社製、N-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン；「アミノ基含有アルコキシシラン(A4-4)」と称する場合がある]

(5) 商品名「KBM803」[信越化学工業社製、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン；「アミノ基含有アルコキシシラン(A4-5)」と称する場合がある]

【0138】【不飽和カルボン酸エステル】

(1) 2-エチルヘキシルアクリレート[「カルボン酸エステル(A5-1)」と称する場合がある]

【0139】【塩基性化合物】

(1) 水酸化ナトリウム

【0140】【水】

(1) イオン交換水(脱イオン水)

【0141】【ゲル化剤】

(1) ステアリン酸ナトリウム

【0142】(調製例1) アミノ基含有アルコキシシラン(A4-1)：1モルに対して、カルボン酸エステル(A5-1)：2モルの割合で用い、混合して、50℃で7日間反応させて反応生成物[「アミノ基含有アルコキシシラン(A4-a)」と称する場合がある]を得た。

【0143】(調製例2) アミノ基含有アルコキシシラン(A4-2)：1モルに対して、カルボン酸エステル(A5-1)：2モルの割合で用い、混合して、50℃で7日間反応させて反応生成物[「アミノ基含有アルコキシシラン(A4-b)」と称する場合がある]を得た。

【0144】(調製例3) アミノ基含有アルコキシシラン(A4-3)：1モルに対して、カルボン酸エステル(A5-1)：1モルの割合で用い、混合して、50℃で7日間反応させて反応生成物[「アミノ基含有アルコキシシラン(A4-c)」と称する場合がある]を得た。

【0145】(実施例1) 攪拌装置、窒素導入管、温度計及びコンデンサーを付けた4つ口セパラブルフラスコに、イソシアネート反応性化合物(A1-a)：100部、イソシアネート反応性化合物(A2-1)：16.7部、ポリイソシアネート(A3-1)：57部、イソシアネート反応性化合物(A1-d)：7.7部及びアセトン：40部を

配合し、75～80℃の温度で窒素気流下3時間反応を行い、残存イソシアネート基が0.4%のカルボキシル基含有イソシアネート基末端ポリマーを含む反応混合物を得た。このカルボキシル基含有イソシアネート基末端ポリマーの反応混合物全量に、アミノ基含有アルコキシシラン (A4-a) : 10部を配合して混合した後、75～80℃の温度で窒素気流下1時間反応を行い、カルボキシル基含有アルコキシシラン基末端ポリマーを含む反応混合物を得た。次に、カルボキシル基含有アルコキシシラン基末端ポリマーを含む反応混合物を40℃まで冷却した後、脱イオン水 : 294部に水酸化ナトリウム :

4.5部を溶解させた水溶液を高速撹拌下配合して分散液を得た。この分散液を減圧下、45～50℃でアセトン留去した後、脱イオン水により固形分を40%に調整した水性シラノール化樹脂組成物を得た。水性シラノール化樹脂組成物 (原液) : 100部と、ステアリン酸ナトリウム : 7部とを、80℃の恒温槽に浸したフラスコ中に、撹拌しながら入れて混合し、1時間後、フラスコから取り出してすぐにスティック容器に入れて、放冷して、スティック状接着剤を得た。

【0146】 (実施例2) 実施例1と同様にして得られた水性シラノール化樹脂組成物 (原液) : 100部と、ステアリン酸ナトリウム : 7部と、グリセリン : 10部とを、80℃の恒温槽に浸したフラスコ中に、撹拌しながら入れて混合し、1時間後、フラスコから取り出してすぐにスティック容器に入れて、放冷して、スティック状接着剤を得た。

【0147】 (実施例3～10) 表1又は表2に示す組成としたこと以外は、実施例1と同様にして、それぞれ、実施例3～10に係るスティック状接着剤を得た。

【0148】 (実施例11) 撹拌装置、窒素導入口、温度計及びコンデンサーを付けた4つ口セパラブルフラスコに、イソシアネート反応性化合物 (A1-b) : 100部、イソシアネート反応性化合物 (A1-d) : 6.0部、イソシアネート反応性化合物 (A2-1) : 16.7部、ポリイソシアネート (A3-1) : 60.6部、及びアセトン : 40部を配合し、75～80℃の温度で窒素気流下3時間反応を行い、残存イソシアネート基が2.0%のカルボキシル基含有イソシアネート基末端ポリマーを含む反応混合物を得た。このカルボキシル基含有イソシアネート基末端ポリマーの反応混合物全量に、アミノ基含有アルコキシシラン (A4-b) : 20.7部を配合して混合した後、75～80℃の温度で窒素気流下1時間反応を行い、カルボキシル基含有イソシアネート基及びアルコキシシラン基末端ポリマーを含む反応混合物を得た。次に、このカルボキシル基含有イソシアネート基及びアルコキシシラン基末端ポリマーを含む反応混合物を40℃まで冷却した後、脱イオン水 : 313部に、水酸化ナトリウム : 4.5部およびイソシアネート反応性化合物 (A1-e) : 1.6部を溶解させた水溶液を高速撹拌下配

合して、カルボキシル基含有アルコキシシラン基末端ポリマー (カルボキシル基は塩の形態を有していてもよい) を含む分散液を得た。該分散液を減圧下、45～50℃でアセトン留去した後、脱イオン水により固形分を40%に調整した水性シラノール化樹脂組成物を得た。水性シラノール化樹脂組成物 (原液) : 100部と、ステアリン酸ナトリウム : 7部とを、80℃の恒温槽に浸したフラスコ中に、撹拌しながら入れて混合し、1時間後、フラスコから取り出してすぐにスティック容器に入れて、放冷して、スティック状接着剤を得た。

【0149】 (比較例1) アミノ基含有アルコキシシラン (A4-a) を用いないこと以外は、実施例1と同様にして、スティック状接着剤を得た。すなわち、該比較例1に係るスティック状接着剤では、接着成分としてのポリマーの末端がシラノール化されていない。なお、組成は表2に示す通りである。

【0150】 (比較例2) 市販のウレタンエマルジョン (商品名「ハイドランHW311」大日本インキ社製) (原液) : 100部と、ステアリン酸ナトリウム : 7部とを、80℃の恒温槽に浸したフラスコ中に、撹拌しながら入れて混合し、1時間後、フラスコから取り出してすぐにスティック容器に入れて、放冷したが、スティック状に成形できなかった。なお、組成は表2に示す通りである。

【0151】 (比較例3) スティック状接着剤として、市販のスティック状接着剤 (商品名「スーパースティック」コニシ社製; 主成分: ポリビニルピロリドン) を用いた。

【0152】 なお、実施例1～11に係る水性シラノール化樹脂組成物に関する各種の特性や割合などについて、表1又は表2に示した。表1又は表2において、「NCO/NCO反応性基 (当量比)」は、ポリイソシアネート化合物におけるイソシアネート基 (NCO) と、アニオン性基非含有で且つ複数のイソシアネート反応性基を含有する化合物及びアニオン性基及び複数のイソシアネート反応性基を含有する化合物におけるイソシアネート反応性基 (NCO反応性基: -OHや-NH₂ など) との割合 (NCO/NCO反応性基) (当量比) を示している。「カルボキシル基含有率 (%)」は、カルボキシル基含有アルコキシシラン基末端ポリマー中のカルボキシル基 (COOH) の含有率 (%) を示している。 (なお、カルボキシル基が塩の形態となっている場合は、塩の形態を有していないものとみなしている)

「中和率 (%)」は、カルボキシル基含有アルコキシシラン基末端ポリマー中のカルボキシル基が水酸化ナトリウムにより中和されて塩となった割合 (%) を示している。「樹脂分 (%)」は、水性シラノール化樹脂組成物中の水性シラノール化樹脂の割合 (%) を示している。

「Si含有率 (%)」は、水性シラノール化樹脂中のケイ素原子 (Si) の含有率 (%) を示している。

【0153】

【表1】

表 1

	実 施 例						
	1	2	3	4	5	6	7
イソシアネート反応性化合物 (A1-a)	100	100				100	
イソシアネート反応性化合物 (A1-b)			100				
イソシアネート反応性化合物 (A1-c)				100	100		100
イソシアネート反応性化合物 (A1-d)	7.7	7.7	7.7	7.7	7.7	6.9	7.7
イソシアネート反応性化合物 (A1-e)							
イソシアネート反応性化合物 (A2-1)	16.7	16.7	16.7	16.7	16.7	16.7	16.7
δ-リイソシアネート (A3-1)	57	57	57	57	57	57	57
アミノ基含有アロキシラン (A4-a)	9.8	9.8	9.8	9.8		19.6	
アミノ基含有アロキシラン (A4-b)					10.1		
アミノ基含有アロキシラン (A4-c)							6.2
アミノ基含有アロキシラン (A4-3)							
アミノ基含有アロキシラン (A4-4)							
アミノ基含有アロキシラン (A4-5)							
水酸化ナトリウム	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
脱イオン水	294	294	294	294	294	308	288
NCO/NCO 反応性基 (当量比)	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03	1.07	1.03
カルボキシル基含有率 (%)	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.5	2.6
中和率 (%)	100	100	100	100	100	100	100
樹脂分 (%)	40	40	40	40	40	40	40
Si 含有率 (%)	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.45	0.24
原液	100	100	100	100	100	100	100
ステアリン酸ナトリウム	7	7	7	7	7	7	7
グリセリン		10					
スティック保形性	○	○	○	○	○	○	○
スティック滑り性	○	◎	○	○	○	○	○
接着強さ (N/mm ²)	アサダ/アサダ	6.40	4.77	6.52	6.44	6.35	5.99
	アサダ/ABS	4.59	2.35	3.76	3.84	4.24	3.41
	アサダ/鋼板	4.60	2.25	3.34	3.50	3.59	3.73
耐水性	○	△	○	○	○	○	○
耐熱性	○	○	○	○	○	○	○
対ガラス接着性	○	△	○	○	○	○	○
コンタクト性	○	○	○	○	○	○	○
初期接着性	-	-	-	-	-	-	-

【0154】

30 【表2】

表 2

	実 施 例				比 較 例			
	8	9	10	11	1	2	3	
イソシアネート反応性化合物 (A1-a)					100			
イソシアネート反応性化合物 (A1-b)				100				
イソシアネート反応性化合物 (A1-c)	100	100	100					
イソシアネート反応性化合物 (A1-d)	7.7	7.7	7.7	6.0	7.7			
イソシアネート反応性化合物 (A1-e)				1.6				
イソシアネート反応性化合物 (A2-1)	16.7	16.7	16.7	16.7	16.7			
ポリイソシアネート (A3-1)	57	57	57	60.6	57			
アミノ基含有7価キシラン (A4-a)								
アミノ基含有7価キシラン (A4-b)				20.7				
アミノ基含有7価キシラン (A4-c)								
アミノ基含有7価キシラン (A4-3)	3							
アミノ基含有7価キシラン (A4-4)		4.3						
アミノ基含有7価キシラン (A4-5)			3.3					
水酸化ナトリウム	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5			
脱イオン水	283	285	284	313	279			
NCO/NCO 反応性基 (当量比)	1.03	1.03	1.03	1.07	1.03			
カルバミル基含有率 (%)	2.7	2.7	2.7	2.4	2.7			
中和率 (%)	100	100	100	100	100			
樹脂分 (%)	40	40	40	40	40			
Si 含有率 (%)	0.24	0.24	0.24	0.47	0			
原液	100	100	100	100	100	100		
ステアリン酸ナトリウム	7	7	7	7	7	7		
グリセリン								
スティック保形性	○	○	○	○	△	スティック状に成形できなかった・評価不能	○	
スティック滑り性	○	○	○	○	△		○	
接着強さ (N/mm ²)	アサダ／アサダ	5.38	5.32	5.22	6.81		3.77	0.64
	アサダ／ABS	3.59	3.58	3.63	4.66		2.85	0.16
	アサダ／鋼板	3.26	3.16	3.19	4.79		2.07	0.21
耐水性	○	○	○	○	×		×	
耐熱性	○	○	○	○	○		×	
対ガラス接着性	○	○	○	○	×		×	
コンタクト性	○	○	○	—	×		×	
初期接着性	—	—	—	○	—		—	

【0155】(評価) 実施例1～11、比較例1および比較例3に係るスティック状接着剤について、下記のスティック保形性の評価方法、スティック滑り性の評価方法、接着強さの測定方法、耐水性の評価方法、耐熱性の評価方法、対ガラス接着性の評価方法を行うとともに、実施例1～10、比較例1および比較例3に係るスティック状接着剤については下記のコンタクト性の評価方法を行い、実施例11に係るスティック状接着剤については下記の初期接着性の評価方法を行って、スティック保形性、スティック滑り性、接着強さ、耐水性、耐熱性、対ガラス接着性、コンタクト性、初期接着性(速硬化性)を評価した。なお、評価結果は表1又は表2に併記した。比較例2はスティック状に成形できなかったため、評価することができなかった。

【0156】[スティック保形性の評価方法] スティック状接着剤を、広葉樹系木材であるアサダ材の表面に塗布した際及び塗布した後のスティック状接着剤の形状を目視により観察して、下記の評価基準によりスティック保形性を評価した。評価結果は、表1又は表2の「スティック保形性」の欄に示した。

(評価基準)

○：崩れずに元の形状を保持している。

△：少し崩れている。

×：もろく、直ぐに崩れる。

【0157】[スティック滑り性の評価方法] スティック状接着剤を、広葉樹系木材であるアサダ材の表面に塗布した際のスティック状接着剤の塗りやすさを感覚で評価し、下記の基準によりスティック滑り性を評価した。評価結果は、表1又は表2の「スティック滑り性」の欄に示した。

(評価基準)

◎：極めて塗りやすい。

○：塗りやすい。

△：少し引っかかり、塗りにくい。

×：極めて塗りにくい又は塗れない。

【0158】[接着強さの測定方法] 被着体として、広葉樹系木材であるアサダ材/アサダ材(それぞれ、100mm×25mm×5mm)、アサダ材(100mm×25mm×5mm)/アクリロニトリルブタジエンスチレン共重合体(ABS)製成形板(100mm×25mm×3mm)、アサダ材(100mm×25mm×5mm)/ステンレス製板(100mm×25mm×2

mm) を用い、スティック状接着剤を両方の被着体の片面に計3回塗布(塗布量: 約30 g/m²) し、温度: 23℃且つ湿度: 55% RHの条件下、貼り合わせ、指圧で圧縮した。その後、温度: 23℃且つ湿度: 55% RHの条件下で3日間養生した後、島津製作所社製のオートグラフにより、引張速度: 5 mm/minの条件で、せん断接着強さ(JIS K 6850に準じる)を測定し、接着強さを評価した。評価結果は、表1又は表2の「接着強さ」の欄に示した。なお、表1又は表2において、被着体がアサダ材/アサダ材については「アサダ/アサダ」の欄に、アサダ材/アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体製成形板については「アサダ/ABS」の欄に、アサダ材/ステンレス製板については「アサダ/鋼板」の欄に示している。

【0159】[耐水性の評価方法] 被着体として、広葉樹系木材であるアサダ材/アサダ材(それぞれ、100 mm×25 mm×5 mm)を用い、スティック状接着剤を両方の被着体の片面に計3回塗布(塗布量: 約30 g/m²) し、温度: 23℃且つ湿度: 55% RHの条件下、貼り合わせ、指圧で圧縮した。その後、温度: 23℃且つ湿度: 55% RHの条件下で3日間養生した後、23℃の水中に1日間浸漬した後、引張せん断試験(JIS K 6850に準じる)を行って接着強さを求め、下記の評価基準により耐水性を評価した。評価結果は、表1又は表2の「耐水性」の欄に示した。

(評価基準)

○: 接着強さが1.0 N/mm²以上である。
△: 接着強さが0.2 N/mm²以上1.0 N/mm²未満である。
×: 接着強さが0.2 N/mm²未満である。

【0160】[耐熱性の評価方法] 被着体として、広葉樹系木材であるアサダ材/アサダ材(それぞれ、100 mm×25 mm×5 mm)を用い、スティック状接着剤を両方の被着体の片面に計3回塗布(塗布量: 約30 g/m²) し、温度: 23℃且つ湿度: 55% RHの条件下、貼り合わせ、指圧で圧縮した。その後、温度: 23℃且つ湿度: 55% RHの条件下で3日間養生した後、50℃で1日間放置した後、引張せん断試験(JIS K 6850に準じる)を行って接着強さを求め、下記の評価基準により耐熱性を評価した。評価結果は表1又は表2の「耐熱性」の欄に示した。

(評価基準)

○: 接着強さが1.0 N/mm²以上である。
△: 接着強さが0.2 N/mm²以上1.0 N/mm²未満である。
×: 接着強さが0.2 N/mm²未満である。

【0161】[対ガラス接着性の評価方法] ガラスプレート上にスティック状接着剤を塗布して、コピー紙を貼り、指圧で圧縮した。その後、温度: 23℃且つ湿度: 55% RHの条件下で1日間養生した後、島津製作所社

製のオートグラフにより、引張速度: 200 mm/minで180°剥離接着強さを測定し、下記の評価基準により対ガラス接着性を評価した。評価結果は、表1又は表2の「対ガラス接着性」の欄に示した。

(評価基準)

○: 紙破した。

×: 紙破しなかった。

【0162】[コンタクト性の評価方法] 被着体として、ステンレス製板/ステンレス製板(それぞれ、100 mm×25 mm×2 mm)を用い、スティック状接着剤を両方の被着体の片面に塗布(塗布量: 約30 g/m²) し、温度: 23℃且つ湿度: 55% RHの条件下、約300秒のオープンタイムをとって、貼り合わせ、指圧で圧縮した。その後、直ちに、島津製作所社製のオートグラフにより、引張速度: 5 mm/minの条件で、せん断接着強さ(JIS K 6850に準じる)を測定し、接着強さを求め、下記の評価基準によりコンタクト性を評価した。評価結果は、表1又は表2の「コンタクト性」の欄に示した。

(評価基準)

○: 接着強さが150 mN/mm²以上かつ有効接着面積が70%以上である。

×: 接着強さが50 mN/mm²未満または有効接着面積が10%以上30%未満である。

××: 接着不可能である。

【0163】(初期接着性の評価方法) 被着体として、広葉樹系木材であるアサダ材/アサダ材(それぞれ、100 mm×25 mm×5 mm)を用い、スティック状接着剤を両方の被着体の片面に計3回塗布(塗布量: 約30 g/m²) し、直ちに温度: 23℃且つ湿度: 55% RHの条件下、貼り合わせ、指圧で圧縮した。その後、温度: 23℃且つ湿度: 55% RHの条件下で3分間養生した後、引張せん断試験(JIS K 6850に準じる)を行って、初期接着強さを測定し、下記の評価基準により初期接着性(速硬化性)を評価した。評価結果は表1又は表2の「初期接着性」の欄に示した。

(評価基準)

○: 接着強さが1.0 N/mm²以上である。

×: 接着強さが1.0 N/mm²未満である。

【0164】表1又は表2から明らかなように、本発明に相当する実施例1~11のスティック状接着剤は、貼り合わせ後の収まり性が優れており容易に被着体同士を貼り合わせることができ、貼り合わせの作業性(塗布作業性)が良好である。

【0165】また、プラスチック、金属およびガラスに対する接着性が良好である。しかも、実施例1~10のスティック状接着剤は、コンタクト接着を行うことができる。実施例11のスティック状接着剤は初期接着性が極めて優れており、塗布した後、直ちに被着体を貼り合わせて接着させることができる。

【0166】さらに、塗布後は、耐水性及び耐熱性が優れている。

【0167】一方、比較例1では、スティック状接着剤の保形性及び滑り性が低く、また各種被着体に対する接着強さも低く、耐水性は悪く、さらにはガラスに対する接着性も悪い。また、コンタクト接着性は有していない

い。比較例2では、スティック状に成形することさえできなかった。比較例3では、スティック状接着剤の保形性や滑り性は良好であるが、各種被着体に対する接着強さ、耐水性、耐熱性およびガラスに対する接着性が悪く、また、コンタクト接着性は有していない。

【手続補正書】

【提出日】平成14年4月22日(2002.4.22)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記(A)成分、(B)成分、(C)成分及び(D)成分を含有することを特徴とする水性固形接着剤。(A)アニオン性基非含有で且つ複数のイソシアネート反応性基を含有する化合物(A1)、アニオン性基及び複数のイソシアネート反応性基を含有する化合物(A2)、ポリイソシアネート化合物(A3)、および、イソシアネート反応性基含有アルコキシシラン化合物(A4)としての、第1級アミノ基及び第2級アミノ基を含有するアルコキシシラン化合物と不飽和カルボン酸エステルとの反応により得られる第2級アミノ基含有アルコキシシラン化合物を反応して得られるアニオン性基含有アルコキシシリル基末端ポリマー(B)塩基性化合物(C)水(D)ゲル化剤

【請求項2】 前記アニオン性基含有アルコキシシリル基末端ポリマー(A)、塩基性化合物(B)及び水(C)からなる水性樹脂組成物が、前記ゲル化剤(D)によりゲル化されている請求項1記載の水性固形接着剤。

【請求項3】 アニオン性基含有アルコキシシリル基末端ポリマー(A)におけるアニオン性基が塩基性化合物(B)により中和され、且つ末端のアルコキシシリル基が水(C)により加水分解された水性樹脂組成物が、前記ゲル化剤(D)によりゲル化されている請求項2記載の水性固形接着剤。

【請求項4】 アニオン性基含有アルコキシシリル基末端ポリマー(A)が、アニオン性基非含有で且つ複数のイソシアネート反応性基を含有する化合物(A1)、アニオン性基及び複数のイソシアネート反応性基を含有する化合物(A2)、及びポリイソシアネート化合物(A3)の反応により得られるアニオン性基含有ポリマーと、イソシアネート反応性基含有アルコキシシラン化合物(A4)との反応により得られる末端アルコキシシリル化アニオン性基含有ポリマーである請求項1～3の何れかの項に

記載の水性固形接着剤。

【請求項5】 アニオン性基非含有で且つ複数のイソシアネート反応性基を含有する化合物(A1)として、数平均分子量が500以上の、アニオン性基非含有で且つ複数のイソシアネート反応性基を含有する化合物(A1-1)、および数平均分子量が500未満の、アニオン性基非含有で且つ複数のイソシアネート反応性基を含有する化合物(A1-2)が含まれている請求項1～4の何れかの項に記載の水性固形接着剤。

【請求項6】 アニオン性基がカルボキシル基である請求項1～5の何れかの項に記載の水性固形接着剤。

【請求項7】 アニオン性基及び複数のイソシアネート反応性基を含有する化合物(A2)が、ジメチロールアルカン酸である請求項1～6の何れかの項に記載の水性固形接着剤。

【請求項8】 アニオン性基含有アルコキシシリル基末端ポリマー(A)の数平均分子量が3000～50000である請求項1～7の何れかの項に記載の水性固形接着剤。

【請求項9】 塩基性化合物(B)の割合が、アニオン性基含有アルコキシシリル基末端ポリマー(A)中のアニオン性基に対して50～120モル%である請求項1～8の何れかの項に記載の水性固形接着剤。

【請求項10】 ポリイソシアネート化合物(A3)と、アニオン性基非含有で且つ複数のイソシアネート反応性基を含有する化合物(A1)及びアニオン性基及び複数のイソシアネート反応性基を含有する化合物(A2)との割合としては、ポリイソシアネート化合物(A3)におけるイソシアネート基/アニオン性基非含有で且つ複数のイソシアネート反応性基を含有する化合物(A1)及びアニオン性基及び複数のイソシアネート反応性基を含有する化合物(A2)におけるイソシアネート反応性基(NCO/NCO反応性基)(当量比)が1より大きく1.5以下となるような割合である請求項1～9の何れかの項に記載の水性固形接着剤。

【請求項11】 アニオン性基含有アルコキシシリル基末端ポリマー(A)中のアニオン性基の含有量が、0.2～5.0質量%である請求項1～10の何れかの項に記載の水性固形接着剤。

【請求項12】 アニオン性基含有アルコキシシリル基末端ポリマー(A)中のケイ素原子の含有量が、0.0

5～1質量%である請求項1～11の何れかの項に記載の水性固形接着剤。

【請求項13】 請求項1～12の何れかの項に記載の水性固形接着剤を用いてコンタクト接着を行うことを特徴とする水性固形接着剤による接着方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正内容】

【0005】すなわち、本発明は、下記（A）成分、（B）成分、（C）成分及び（D）成分を含有することを特徴とする水性固形接着剤である。（A）アニオン性基非含有で且つ複数のイソシアネート反応性基を含有する化合物（A1）、アニオン性基及び複数のイソシアネート反応性基を含有する化合物（A2）、ポリイソシアネート化合物（A3）、および、イソシアネート反応性基含有アルコキシシラン化合物（A4）としての、第1級アミノ基及び第2級アミノ基を含有するアルコキシシラン化合物と不飽和カルボン酸エステルとの反応により得られる第2級アミノ基含有アルコキシシラン化合物を反応して得られるアニオン性基含有アルコキシシリル基末端ポリマー（B）塩基性化合物（C）水（D）ゲル化剤

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正内容】

【0009】本発明において、アニオン性基としてはカルボキシル基であることが好ましい。また、アニオン性基及び複数のイソシアネート反応性基を含有する化合物（A2）としては、ジメチロールアルカン酸であることが好ましい。アニオン性基含有アルコキシシリル基末端ポリマー（A）の数平均分子量は、例えば3000～50000である。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0049

【補正方法】変更

【補正内容】

【0049】〔イソシアネート反応性基含有アルコキシシラン化合物（A4）〕本発明では、イソシアネート反応性基含有アルコキシシラン化合物（A4）（以下、「イソシアネート反応性基含有アルコキシシラン（A4）」と称する場合がある）として、第1級アミノ基及び第2級アミノ基を含有するアルコキシシラン化合物と不飽和カルボン酸エステルとの反応により得られる第2級アミノ基含有アルコキシシラン化合物を用いる。なお、イソシアネート反応性基含有アルコキシシラン化合物（A4）として、第1級アミノ基及び第2級アミノ基を含有するアル

コキシシラン化合物と不飽和カルボン酸エステルとの反応により得られる第2級アミノ基含有アルコキシシラン化合物とともに、その他のイソシアネート反応性基含有アルコキシシラン化合物を用いることもできる。その他のイソシアネート反応性基含有アルコキシシラン化合物としては、分子内に少なくとも1つのイソシアネート反応性基を有しており、かつ分子内に少なくとも1つのアルコキシ基を有するシラン化合物であれば特に制限されない。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0073

【補正方法】変更

【補正内容】

【0073】また、エステル変成アミノ基含有アルコキシシラン（A4-5）としては、例えば、第1級アミノ基含有アルコキシシランが前記式（2b）で表されるイソシアネート反応性基として第1級アミノ基及び第2級アミノ基を有するアルコキシシラン化合物であり、不飽和カルボン酸エステル（A5）が前記式（3）で表される不飽和カルボン酸エステルである場合、下記式（5a）又は下記式（5b）で表すことができる。本発明における「第1級アミノ基及び第2級アミノ基を含有するアルコキシシラン化合物と不飽和カルボン酸エステルとの反応により得られる第2級アミノ基含有アルコキシシラン化合物」には、下記式（5a）、（5b）で表される化合物が含まれる。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0147

【補正方法】変更

【補正内容】

【0147】（実施例3～6、参考例1～4）表1又は表2に示す組成としたこと以外は、実施例1と同様にし、それぞれ、実施例3～6、参考例1～4に係るスティック状接着剤を得た。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0148

【補正方法】変更

【補正内容】

【0148】（実施例7）攪拌装置、窒素導入管、温度計及びコンデンサーを付けた4つ口セパラブルフラスコに、イソシアネート反応性化合物（A1-b）：100部、イソシアネート反応性化合物（A1-d）：6.0部、イソシアネート反応性化合物（A2-1）：16.7部、ポリイソシアネート（A3-1）：60.6部、及びアセトン：40部を配合し、75～80℃の温度で窒素気流下3時間反応を行い、残存イソシアネート基が2.0%のカルボキシル基含有イソシアネート基末端ポリマーを含む反応

混合物を得た。このカルボキシル基含有イソシアネート基末端ポリマーの反応混合物全量に、アミノ基含有アルコキシシラン (A4-b) : 20.7部を配合して混合した後、75～80℃の温度で窒素気流下1時間反応を行い、カルボキシル基含有イソシアネート基及びアルコキシシラン基末端ポリマーを含む反応混合物を得た。次に、このカルボキシル基含有イソシアネート基及びアルコキシシラン基末端ポリマーを含む反応混合物を40℃まで冷却した後、脱イオン水: 313部に、水酸化ナトリウム: 4.5部およびイソシアネート反応性化合物 (A1-e) : 1.6部を溶解させた水溶液を高速攪拌下配合して、カルボキシル基含有アルコキシシラン基末端ポリマー (カルボキシル基は塩の形態を有していてもよい) を含む分散液を得た。該分散液を減圧下、45～50℃でアセトンを留去した後、脱イオン水により固形分を40%に調整した水性シラノール化樹脂組成物を得た。水性シラノール化樹脂組成物 (原液) : 100部と、ステアリン酸ナトリウム: 7部とを、80℃の恒温槽に浸したフラスコ中に、攪拌しながら入れて混合し、1時間後、フラスコから取り出してすぐにスティック容器に入れて、放冷して、スティック状接着剤を得た。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0152

【補正方法】変更

【補正内容】

【0152】なお、実施例1～7、参考例1～4に係る水性シラノール化樹脂組成物に関する各種の特性や割合

などについて、表1又は表2に示した。表1又は表2において、「NCO/NCO反応性基 (当量比)」は、ポリイソシアネート化合物におけるイソシアネート基 (NCO) と、アニオン性基非含有で且つ複数のイソシアネート反応性基を含有する化合物及びアニオン性基及び複数のイソシアネート反応性基を含有する化合物におけるイソシアネート反応性基 (NCO反応性基: -OHや-NH₂など) との割合 (NCO/NCO反応性基) (当量比) を示している。「カルボキシル基含有率 (%)」は、カルボキシル基含有アルコキシシラン基末端ポリマー中のカルボキシル基 (COOH) の含有率 (%) を示している。(なお、カルボキシル基が塩の形態となっている場合は、塩の形態を有していないものとみなしている)。「中和率 (%)」は、カルボキシル基含有アルコキシシラン基末端ポリマー中のカルボキシル基が水酸化ナトリウムにより中和されて塩となった割合 (%) を示している。「樹脂分 (%)」は、水性シラノール化樹脂組成物中の水性シラノール化樹脂の割合 (%) を示している。「Si含有率 (%)」は、水性シラノール化樹脂中のケイ素原子 (Si) の含有率 (%) を示している。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0153

【補正方法】変更

【補正内容】

【0153】

【表1】

表 1

	実 施 例						
	1	2	3	4	5	6	7
イソシアネート反応性化合物 (A1-a)	100	100				100	
イソシアネート反応性化合物 (A1-b)			100				100
イソシアネート反応性化合物 (A1-c)				100	100		
イソシアネート反応性化合物 (A1-d)	7.7	7.7	7.7	7.7	7.7	6.9	6.0
イソシアネート反応性化合物 (A1-e)							1.6
イソシアネート反応性化合物 (A2-1)	16.7	16.7	16.7	16.7	16.7	16.7	16.7
ポリイソシアネート (A3-1)	57	57	57	57	57	57	60.6
アミノ基含有アノキシラン (A4-a)	9.8	9.8	9.8	9.8		19.6	
アミノ基含有アノキシラン (A4-b)					10.1		20.7
アミノ基含有アノキシラン (A4-c)							
アミノ基含有アノキシラン (A4-3)							
アミノ基含有アノキシラン (A4-4)							
アミノ基含有アノキシラン (A4-5)							
水酸化ナトリウム	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
脱イオン水	294	294	294	294	294	308	313
NCO/NCO 反応性基 (当量比)	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03	1.07	1.07
カルボキシル基含有率 (%)	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.5	2.4
中和率 (%)	100	100	100	100	100	100	100
樹脂分 (%)	40	40	40	40	40	40	40
Si 含有率 (%)	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.45	0.47
原液	100	100	100	100	100	100	100
ステアリン酸ナトリウム	7	7	7	7	7	7	7
グリセリン		10					
スティック保形性	○	○	○	○	○	○	○
スティック滑り性	○	◎	○	○	○	○	○
接着強さ (N/mm ²)	アサダ/アサダ	6.40	4.77	6.52	6.44	6.35	5.99
	アサダ/ABS	4.59	2.35	3.76	3.84	4.24	3.41
	アサダ/銅板	4.60	2.25	3.34	3.50	3.59	3.73
耐水性	○	△	○	○	○	○	○
耐熱性	○	○	○	○	○	○	○
対ガラス接着性	○	△	○	○	○	○	○
コンタクト性	○	○	○	○	○	○	—
初期接着性	—	—	—	—	—	—	○

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0154

【補正方法】変更

【補正内容】

【0154】

【表2】

表 2

	参 考 例				比 較 例		
	1	2	3	4	1	2	3
イソシアネート反応性化合物 (A1-a)					100		
イソシアネート反応性化合物 (A1-b)							
イソシアネート反応性化合物 (A1-c)	100	100	100	100			
イソシアネート反応性化合物 (A1-d)	7.7	7.7	7.7	7.7	7.7		
イソシアネート反応性化合物 (A1-e)							
イソシアネート反応性化合物 (A2-1)	16.7	16.7	16.7	16.7	16.7		
ポリイソシアネート (A3-1)	57	57	57	57	57		
アミノ基含有アロキシルラン (A4-a)							
アミノ基含有アロキシルラン (A4-b)							
アミノ基含有アロキシルラン (A4-c)	6.2						
アミノ基含有アロキシルラン (A4-3)		3					
アミノ基含有アロキシルラン (A4-4)			4.3				
アミノ基含有アロキシルラン (A4-5)				3.3			
水酸化ナトリウム	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5		
脱イオン水	288	283	285	284	279		
NCO/NCO 反応性基 (当量比)	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03		
カルキル基含有率 (%)	2.6	2.7	2.7	2.7	2.7		
中和率 (%)	100	100	100	100	100		
樹脂分 (%)	40	40	40	40	40		
Si 含有率 (%)	0.24	0.24	0.24	0.24	0		
原液	100	100	100	100	100	100	
ステアリン酸ナトリウム	7	7	7	7	7	7	
グリセリン							
スティック保形性	○	○	○	○	△	スティック状に成形できなかつたので測定・評価不能	○
スティック滑り性	○	○	○	○	△		○
接着強さ (N/mm ²)	アサダ/アサダ	5.89	5.38	5.32	5.22		0.64
	アサダ/ABS	3.77	3.59	3.58	3.63		0.16
	アサダ/銅板	3.31	3.26	3.16	3.19		0.21
耐水性	○	○	○	○	×	スティック状に成形できなかつたので測定・評価不能	×
耐熱性	○	○	○	○	○		×
対ガラス接着性	○	○	○	○	×		×
コンタクト性	○	○	○	○	×		×
初期接着性	—	—	—	—	—		—

【手続補正 11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0155

【補正方法】変更

【補正内容】

【0155】(評価) 実施例 1～7、参考例 1～4、比較例 1 および比較例 3 に係るスティック状接着剤について、下記のスティック保形性の評価方法、スティック滑り性の評価方法、接着強さの測定方法、耐水性の評価方法、耐熱性の評価方法、対ガラス接着性の評価方法を行うとともに、実施例 1～6、参考例 1～4、比較例 1 および比較例 3 に係るスティック状接着剤については下記のコンタクト性の評価方法を行い、実施例 7 に係るスティック状接着剤については下記の初期接着性の評価方法を行って、スティック保形性、スティック滑り性、接着強さ、耐水性、耐熱性、対ガラス接着性、コンタクト性、初期接着性(速硬化性)を評価した。なお、評価結果は表 1 又は表 2 に併記した。比較例 2 はスティック状に成形できなかったため、評価することができなかった。

【手続補正 12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0164

【補正方法】変更

【補正内容】

【0164】表 1 又は表 2 から明らかなように、本発明に相当する実施例 1～7 のスティック状接着剤は、貼り合わせ後の収まり性が優れており容易に被着体同士を貼り合わせることができ、貼り合わせの作業性(塗布作業性)が良好である。

【手続補正 13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0165

【補正方法】変更

【補正内容】

【0165】また、プラスチック、金属およびガラスに対する接着性が良好である。しかも、実施例 1～6 のスティック状接着剤は、コンタクト接着を行うことができる。実施例 7 のスティック状接着剤は初期接着性が極めて優れており、塗布した後、直ちに被着体を貼り合わせて接着させることができる。

フロントページの続き

(72) 発明者 浜田 臻佐
 大阪府大阪市鶴見区鶴見 4-7-9 コニ
 シ株式会社大阪研究所内

(72) 発明者 上地 謙志
 大阪府大阪市鶴見区鶴見 4-7-9 コニ
 シ株式会社大阪研究所内

F ターム (参考) 4J034 BA02 BA06 BA08 CA03 CA04
 CA05 CA14 CA15 CA22 CA32
 CB03 CB04 CB07 CC01 CD20
 CE01 DA01 DA03 DA07 DB04
 DB07 DC02 DC50 DF01 DF02
 DF14 DG01 DG02 DG03 DG04
 DG05 DG06 DG08 DG09 DP02
 DP12 DP18 HA07 HA11 HC03
 HC12 HC17 HC22 KC02 KD07
 KD12 RA08

4J040 EF061 EF111 EF121 EF131
 EF181 EF281 EK051 GA19
 GA31 HA126 HA146 HB23
 HC02 HC06 HC09 HC22 HC24
 HC26 JA08 KA25 LA06 LA07
 LA08 MA02 MA05 MA10